Série A, n° 4459
N° d'ordre
5307

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Paul LAVÉANT

1re **THÈSE.** — Contribution a l'étude des réactions dans l'état solide entre bore et aluminium, gallium, indium, thallium, ou leurs oxydes.

2e **THÈSE.** — Propositions données par la Faculté.

JUIN 1965

Soutenues le devant la Commission d'examen.

MM. CHRÉTIEN *Président.*
CHAMPETIER, CHARLOT *Examinateurs.*

PARIS
GAUTHIER-VILLARS & Cie IMPRIMEUR-ÉDITEUR
55, quai des Grands-Augustins
1965

Série A, n° 4459
N° d'ordre
5307

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Paul LAVÉANT

1re **THÈSE.** — Contribution a l'étude des réactions dans l'état solide entre bore et aluminium, gallium, indium, thallium, ou leurs oxydes.

2e **THÈSE.** — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le devant la Commission d'examen.

MM. CHRÉTIEN *Président.*
CHAMPETIER, CHARLOT } *Examinateurs.*

PARIS
GAUTHIER-VILLARS & Cie IMPRIMEUR-ÉDITEUR
55, quai des Grands-Augustins
—
1965

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen..... M. ZAMANSKY.

BRELOT.....	T	Analyse supérieure.
PRENANT.....	T	Anatomie et Histologie comparée.
GRASSÉ.....	T	Évolution des Etres organisés.
PRÉVOST.....	T	Chimie organique.
WYART.....	T	Minéralogie et cristallographie.
TEISSIER.....	T	Zoologie.
MANGENOT.....	T	Biologie végétale (Orsay).
AUGER.....	T	Physique quantique et Relativité.
MONNIER.....	T	Physiologie générale.
PIVETEAU.....	T	Paléontologie.
ROCARD.....	T	Physique (E. N. S.).
CARTAN.....	T	Mathématiques (E. N. S.).
LAFFITTE.....	T	Chimie générale.
N.....	T	Géométrie supérieure.
COULOMB.....	T	Physique du Globe.
Mlle COUSIN.....	T	Biologie animale (S. P. C. N.).
CHRÉTIEN.....	T	Chimie minérale.
BOCQUET.....	T	Zoologie.
KASTLER.....	T	Physique (E. N. S.).
EPHRUSSI.....	T	Génétique.
RIVIÈRE.....	T	Géologie (S. P. C. N.) et Sédimentation (Orsay).
GAUTHERET.....	T	Biologie végétale (P. C. B.).
LUCAS (R.).....	T	Recherches physiques.
THOMAS (A.).....	T	Biologie cellulaire.
ARNULF.....	T	Optique appliquée.
MORAND.....	T	Physique enseignement.
SOLEILLET.....	T	Physique (P. C. B.).
FORTIER.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.
DRACH.....	T	Zoologie.
QUENEY.....	T	Météorologie et Dynamique atmosphérique.
GALLIEN.....	T	Embryologie.
EICHORN.....	T	Botanique.
DE CUGNAC.....	T	Biologie végétale (S. P. C. N.).
Mlle CAUCHOIS.....	T	Chimie physique.
THELLIER.....	T	Physique du Globe.
L'HÉRITIER.....	T	Biologie générale (Orsay).
GRIVET.....	T	Radioélectricité (Orsay).
PONCIN.....	T	Mécanique générale.
DUBREIL.....	T	Arithmétique et Théorie des Nombres.
QUELET.....	T	Chimie organique.
CAGNIARD.....	T	Géophysique appliquée.
CHAMPETIER.....	T	Chimie macromoléculaire.
CUVILLIER.....	T	Micropaléontologie.
JUNG.....	T	Géologie.
TRILLAT.....	T	Microscopie et Diffraction électronique.
WIEMANN.....	T	Chimie organique et structurale.
JACQUINOT.....	T	Spectroscopie et Physique céleste (Orsay).
VASSY.....	T	Physique de l'Atmosphère.
DESTOUCHES.....	T	Théorie physique.
AMIEL.....	T	Chimie générale.
HOCART.....	T	Minéralogie et Cristallographie.
J. P. MATHIEU....	T	Physique optique.
COUTEAUX.....	T	Cytologie.
MAY.....	T	Zoologie.
CHOQUET.....	T	Théorie des Fonctions et Topologie.
FELDMANN.....	T	Biologie végétale marine.
GUINIER.....	T	Physique des Solides (Orsay).
JOST.....	T	Physiologie comparée.
FORTET.....	T	Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
SCHWARTZ.....	T	Calcul différentiel et intégral.
CHOUARD.....	T	Physiologie végétale.
MALAVUD.....	T	Aviation (Technique aéronaut.).
NORMANT.....	T	Synthèse organique.
BÉNARD.....	T	Chimie minérale.
BUVAT.....	T	Botanique (E. N. S.).
DUGUÉ.....	T	Statistique mathématique.
SOULAIRAC.....	T	Psychophysiologie.
ULRICH.....	T	Physiologie végétale appliquée.
MARÉCHAL.....	T	Optique théorique et appliquée.
KIRRMANN.....	T	Théories chimiques.
CHADEFAUD.....	T	Botanique.
Mlle LE BRETON...	T	Physiologie de la nutrition.
LELONG.....	T	Application de l'analyse à la géométrie.
DEVILLERS.....	M	Anatomie et Histologie comparée.
EHRESMANN.....	T	Topologie algébrique.
FRANÇON.....	T	Physique (S. P. C. N.).
GLANGEAUD.....	T	Géographie physique et Géologie.
DODEMENT.....	T	Mathématiques (M. G. P.).
PISOT.....	T	Technique mathématique de la Physique.
ROCH.....	T	Géologie.
SCHATZMANN.....	T	Astrophysique.
TERMIER.....	T	Géologie générale.
ZAMANSKY.....	T	Mathématiques générales.
LENNUIER.....	T	Physique (M. G. P.).
RIZET.....	T	Génétique (Orsay).
ROUTHIER.....	T	Géologie appliquée.
Mme TONNELAT....	T	Physique théorique.
DIXMIER.....	T	Mathématiques (M. P. C.).
SOUCHAY.....	T	Chimie générale.
AIGRAIN.....	T	Électrotechnique générale.
BRUSSET.....	T	Chimie systématique.
M. LÉVY.....	T	Physique théorique des Hautes Énergies (Orsay).
Mme CHAIX.....	T	Chimie biologique.
Mme HUREL-PY....	T	Biologie végétale (P. C. B.).
PANNETIER.....	T	Chimie générale.
BRUN.....	T	Mécanique des Fluides (I).
LEDERER.....	T	Chimie biologique (Orsay).
Mme DUBREIL.....	T	Mathématiques (Agrégation).
Mme LELONG.....	T	Mathématiques II (E. N. S.).
BELLAIR.....	T	Géologie (S. P. C. N.).
COTTE.....	T	Physique Électricité.

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

DUBOIS (J. E.)	T	Chimie organique.
LAMOTTE	T	Zoologie (E. N. S.).
MICHEL (A.)	T	Chimie minérale (Orsay).
OLMER	T	Énergétique générale.
ROUAULT	T	Électricité (Orsay).
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
BARCHEWITZ	T	Chimie physique.
BROSSEL	T	Physique atomique.
BUSER	T	Physiologie comparée.
CAMUS	T	Physiologie végétale.
CASTAING	T	Physique II Thermodynamique (Orsay).
CURIEN	T	Minéralogie et Cristallographie.
MOYSE		
Mme CHARNIAUX-	T	Physiologie végétale (Orsay).
COTTON	T	Évolution des Etres organisés.
POSSOMPÈS	T	Zoologie.
PULLMANN	T	Chimie quantique.
TEILLAC	T	Physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
TONNELAT	T	Biologie physicochimique (Orsay).
VILLE	T	Économétrie.
WILLEMART	T	Chimie (P. C B.).
DODE	T	Chimie (Orsay).
FREYMAN	T	Recherches physiques.
GUINOCHET	T	Biologie végét. S. P. C. N. (Orsay).
ROLIET	T	Chimie minérale.
Mlle JOSIEN	T	Chimie (S. P. C. N.).
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et Théorie des Groupes.
ARNOULT	T	Électronique (Orsay).
CHAPELLE	T	Physique I (Orsay).
DELANGE	T	Mathématiques I (Orsay).
DENY	T	Mathématiques générales (Orsay).
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.
LUCAS	T	Géologie.
ALLARD	T	Chimie physique.
BERTHELOT	T	Physique des Particules fondamentales (Orsay).
BRICARD	T	Météorologie et Physique de l'Atmosphère.
Mme ALBE-FESSARD.	T	Psychophysiologie.
FRIEDEL	T	Physique des solides (Orsay).
M. JULIA	T	Études des Mol. complexes.
LENDER	T	Biologie animale S. P. C. N. (Orsay).
MAGAT	T	Physicochimie des Radioéléments.
Mlle QUINTIN	T	Électrochimie.
MONOD	T	Chimie du Métabolisme.
BENOIT	T	Physiologie animale (Orsay).
DE POSSEL	T	Analyse numérique.
CHARLOT	T	Chimie analytique.
LEMÉE	T	Écologie végétale (Orsay).
GUÉRIN	T	Chimie M. P. C. (Orsay).
CHATELET	T	Chimie (P. C. B.).
JEAN	T	Physique nucléaire (Orsay).
MATTLER	T	Physique (S. P. C. N.).
BERGERARD	T	Zoologie (Orsay).
BERTEIN	T	Électronique (Orsay).
BOUISSIÈRES	T	Radiochimie.
Mme COUTURE	T	Thermodynamique et Mécanique physique.
ELLEMBERGER	T	Géologie des grandes régions du Globe (Orsay).
FRANC	T	Biologie animale (P. C. B.).
SCHNELL		Botanique tropicale.
STLKOWSKI	T	Physiologie végétale.
ACHER	T	Chimie biologique.
BAUDOIN	T	Biologie animale (P. C. B.).
BEAUMONT		Biologie animale (S. P. C. N.).
BLAMONT		Géophysique ionosphère.
BOURRAU	T	Botanique.
CURIE (D.)		Physique (M. G. P.).
DURAND-DELGA	T	Géologie.
FRÉON	T	Chimie organique (Orsay).
HELLER	T	Physiologie végétale.
TORTRAT	T	Calcul des Probabilités.
CAILLEUX	T	Géologie (S. P. C. N.).
MAGNAN		Physique Electricité.
DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire appliquée à la Chimie théorique et à la Physique nucléaire.
Mlle FOURCROY		Biologie végétale (S. P. C. N.).
Mme CHOQUET-BRUHAT		Mécanique analytique et Mécanique céleste.
Mlle VEIL	T	Physiologie générale.
LWOFF	T	Microbiologie.
SIESTRUNCK	T	Mécanique physique et expérimentale.
LACOMBE	T	Métallurgie des métaux nucléaires (Orsay).
BROCHARD	T	Physique P. C. B. (Orsay).
CABANNES	T	Mécanique générale.
LESIEUR	T	Mathématiques I (Orsay).
MAZET	T	Mécanique générale (Orsay).
CAIRE		Géographie physique et Géologie dynamique.
COMOLET		Mécanique des fluides.
CORABŒUF	T	Physiologie animale (Orsay).
DELLOUE	T	Physique de l'Exosphère.
GORENFLOT		Botanique II (Orsay).
HOUILLON		Biologie animale (P. C. B.).
JULLIEN (J.)		Chimie S. P. C. N. (Orsay).
MALGRANGE	T	Technique mathématique de la Physique (Orsay).
OLIVIER		Antropologie.
NOZERAN	T	Botanique II (Orsay).
BLANC-LAPIERRE	T	Physique E. N. S. (Orsay).
CHEVAUGEON	T	Botanique (Orsay).
KAHANE	T	Mathématiques (Orsay).
SAMUEL	T	Mathématiques E. N. S. féminines.
KOURGANOFF	T	Astronomie (Orsay).
THIRY	T	Mécanique céleste.
ABELÈS		Physique (S. P. C. N.).
AMAT	T	Physique (P. C. B.).
AUBOIN	T	Géologie.
Mme BENOIT-GUEUTAL	T	Physique nucléaire et Radioactivité (Orsay).
BOUGIS		Biologie marine (Villefranche-sur-Mer).
BRUHAT	T	Mathématiques M. P. C.
BRUNN	T	Géologie historique (Orsay).
CHABBAL	T	Physique M. G. P. (Orsay).
DEHEUVELS	T	Mathématique propédeutique.
D'ESPAGNAT	T	Physique théorique (Orsay).
FURON	T	Géologie (S. P. C. N.).
Mme GANS	T	Génétique.
GENEVÈS		Biologie végétale (P. C. B.).
GUILBERT		Physique (C. U. S. Orléans).
HUPE	T	Pétrographie.
HOLLANDE	T	Biologie générale.
LIONS	T	Analyse numérique.
MAITTE	T	Chimie (P C. B.).
MEYER		Physique propédeutique.
NICOLAS		Géologie appliquée.
PANIGEL		Biologie générale.
RAVIER		Pétrographie.
ROSEAU	T	Mécanique théorique des Fluides.
ROUBINE		Électronique.
SILBER	T	Chimie (P. C. B.).
UEBERSFELD	T	Électronique.
YVON	T	Théories physiques.
HERVÉ	T	Mathématiques.
NÉRON	T	Mathématiques M. P. C. (Orsay).
Mme PECKER-WIMEL	T	Astrophysique.
BALKANSKY		Physique (M. P. C.).
LE CORRE	T	Électricité.

DELCROIX	T	Physique théorique (Orsay).
GOURDIN		Physique théorique des Hautes-Énergies (Orsay).
LEHMANN	T	Physique expér. des Hautes-Énergies (Orsay).
NATAF	T	Physique nucléaire et Radioactivité (Orsay).
ÉCHALIER		Biologie animale (P. C. B.).
BARRAUD		Physiologie cellulaire.
LIORET		Physiologie végétale (Orsay).
DARS		Géologie structurale et Géologie appliquée.
CAMEFORT	T	Botanique (Agrégation).
VICHNIEWSKY	T	Mécanique industrielle.
BLAQUIÈRE		Électronique (Orsay).
ARNOUS	T	Physique théorique.
TATIBOUET		Chimie (C. S. U. Orléans).
MALLIAVIN	T	Mathématique propéd. (Orsay).
GAUDEMAR		Chimie propédeutique.
PEREZ Y JORBA		Physique expér. des Hautes-Énergies (Orsay).
DAVID	T	Chimie (Agrégation Orsay).
BROUSSE	T	Mécanique théorique.
ROSCH	T	Astronomie.
GUY	T	Physique expérimentale.
LAZARD		Mathématique (M. P. C.).
MOREL (Pierre)		Physique (M. P. C.).
ARSAC		Programmation.
LEFÈBVRE		Chimie (M. P. C.).
CHAPEVILLE		Biochimie.
BENOIT		Physique (C. P. E. M.).
RIO		Chimie (C. P. E. M.).
JAUZEIN		Géologie (E. N. S.).
PRÉVOST (Georges)		B. V. (C. P. E. M.).
FAVARD (P.)		B. A. (C. P. E. M.).
VILKAS		Chimie (C. P. E. M.).
Mlle FICINI		Chimie (C. P. E. M.).
LEQUEUX		Astronomie
COHEN TANNOUDJI		Physique (M. P. C.).
TAVERNIER		Physique (C. P. E. M.).
Mme ROIZEN		Physique (C. P. E. M.).
DURAND (M.)		B. A. (S. P. C. N.).
PASCAUD		Physiologie.
Mme PETIT		B. A. (C. P. E. N.).
BROUSSE		Géologie (Orsay).
CAGNIAC		Physique Agrégation (Orsay).
LEBERRE		Zoologie (Orsay).
SCHEFFER		Microbiologie (Orsay).
DE GENNES		Physique des Solides (Orsay).
RIOU		Physique nucléaire expérimentale (Orsay).
CLAUSER		Chimie biologique (Orsay).
CHEVALIER		Physiologie animale (Orsay).
JANCOVICI		Physique atomique (Orsay).
FALK-VAIRANT		Physique nucléaire (Orsay).
FÉTIZON		Chimie propédeutique (Orsay).
CERF		Mathématiques (Orsay).

Secrétaire général..... R. POULAIN

A MON MAITRE

MONSIEUR ANDRÉ CHRÉTIEN

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546825_0080

A LA MÉMOIRE DE MA MÈRE

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de chimie minérale de la Sorbonne sous la direction de M. le Professeur André Chrétien.

Je suis heureux de pouvoir exprimer ici, à mon Maître, ma profonde et respectueuse gratitude pour la bienveillance qu'il n'a jamais cessé de me témoigner. Son enseignement et ses conseils ont déterminé mon orientation vers la Chimie minérale. Sa patience, sa sollicitude et ses encouragements m'ont été une aide constante tout au cours de ces années passées dans son laboratoire.

M. le Professeur Georges Champetier, Membre de l'Institut, et M. le Professeur Charlot ont bien voulu examiner ce travail et me faire l'honneur d'accepter d'être membre du jury de cette thèse. Je les prie d'agréer l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je remercie particulièrement la Société Pechiney - Saint-Gobain pour le soutien qu'elle m'a apporté.

Que M. A. Erb et mes camarades de laboratoire sachent tout le plaisir que j'ai pris à travailler en leur amicale compagnie. Leur compétence et leur solidarité m'ont été souvent très précieuses.

Je remercie également le personnel de l'atelier pour la sympathie et le dévouement dont il a fait preuve à mon égard.

Contribution à l'étude des réactions dans l'état solide entre bore et aluminium, gallium, indium, thallium, ou leurs oxydes (1)

par

P. LAVÉANT,

Laboratoire de Chimie minérale de la Sorbonne
(Professeur A. Chrétien).

INTRODUCTION.

Le bore prend en Chimie minérale une place tout à fait remarquable, tant en raison de la particularité de ses propriétés chimiques que des caractéristiques physiques de certains de ses composés qui sont appelés à avoir un développement industriel considérable.

Le bore se combine avec presque tous les éléments, mais c'est avec les métaux qu'il forme les composés les plus curieux, les plus nombreux et aussi les plus intéressants. Bien que le bore ait été isolé en 1808 et 1809, séparément par Gay-Lussac et Thénard [1] et par Davy [2], l'étude des borures n'a pu être valablement entreprise qu'après l'obtention, par Moissan [3], en 1892, d'un bore relativement riche. Il titrait environ 90 % et était préparé par réduction de l'anhydride borique par le magnésium. Ce dernier auteur a préparé de nombreux borures et, depuis, leur liste n'a cessé de s'allonger. Toutefois, la chimie de ces composés ne s'est vraiment développée que depuis la seconde guerre mondiale, en raison des besoins nouveaux qu'ils pouvaient satisfaire grâce à leurs propriétés électriques, mécaniques, ou réfractaires. Un tel retard s'explique par la difficulté

(1) Mémoire présenté à la Faculté des Sciences de Paris pour l'obtention du grade de docteur ès sciences physiques.

d'obtenir du bore pur, par la diversité des phénomènes et la complexité de leur interprétation. On compte, en effet, plus de 100 borures appartenant à au moins 11 types différents. Actuellement encore, des divergences subsistent entre les auteurs sur les formules à attribuer à certains borures, sur les structures et surtout sur la nature des liaisons entre atomes au sein des édifices cristallins.

D'autre part, l'existence de composés entre le bore et des métaux comme les alcalins, le cuivre, longtemps controversée, semble être reconnue [60]. Enfin, l'étude des borures d'éléments rares ou coûteux tels le béryllium ou le rhénium, n'avait pas été entreprise jusqu'à ces dernières années. Les divergences sur l'existence ou la formule, les confusions, les domaines encore vierges d'investigation ont stimulé les chercheurs et l'on a assisté, ces dernières années, à une multiplication des Mémoires concernant ces composés. Néanmoins, malgré les efforts de synthèse entrepris par des auteurs comme Bertaut et Blum [3], Samsonov [4], Kissling [5], on ne peut pas encore trouver de théorie qui expliquerait la nature de tous les types de liaisons entre le bore et les métaux auxquels il se combine.

En ce qui concerne les éléments du sous-groupe III *b* de la classification naturelle auquel appartient le bore qui en est le premier terme, à l'exception du cas de l'aluminium, on ne trouve que peu ou pas d'étude sur leurs réactions possibles avec le bore. On peut attribuer à cette carence un certain nombre de raisons :

— une pression de vapeur élevée aux températures auxquelles le bore est susceptible d'entrer en réaction;

— le prix et la rareté du métal considéré. Le gallium, par exemple, n'est produit industriellement que depuis 1956;

— l'hypothèse reprise par G. V. Samsonov [6] selon laquelle il ne peut se former de borure qu'avec des éléments ayant une sous-couche électronique incomplète.

Cette hypothèse a été formulée à l'occasion de l'étude des hexaborures du type CaB_6. Dans ces borures, les atomes de bore sont assemblés en octaèdres situés aux sommets d'un cube, au centre duquel se trouve l'atome métallique. La stabilité des édifices de bore nécessite l'apport de deux électrons fournis par le métal; inversement, les sous-couches électroniques incomplètes (5 *f* ou 4 *d*) du métal permettent la formation d'orbitales hybrides bore-métal en créant une liaison de type donneur-accepteur. On peut ainsi expliquer la haute conductibilité des borures des éléments du groupe des lanthanides : les deux premiers électrons de valence, à faible potentiel d'ionisation, sont statistiquement donnés aux groupes B_6^{2-}, le troisième sera plus faiblement lié à l'ensemble puisque les sous-couches 4 *f* sont partiellement occupées par les orbitales hybrides.

Cette concentration élevée d'électrons confère à ces borures une conductibilité triple de celle du métal pur, un pouvoir thermoémissif important. Toutefois, les borures alcalino-terreux qui devaient être des isolants électriques sont faiblement conducteurs. En outre, l'aluminium, le béryllium, le magnésium, par exemple, ne possèdent aucune sous-couche électronique incomplète et forment pourtant des borures incontestés.

L'extension prématurée à tous les borures des conditions auxquelles ils devaient satisfaire pour être du type CaB_6 n'a pu être qu'un frein à la recherche de nouveaux composés.

1° Le plus ancien Mémoire concernant ce problème est celui présenté par Giebelhausen [10] en 1915. Cet auteur mélangea du bore et du thallium fondu et chauffa le mélange à 1500-1600° dans un tube en magnésie sous courant d'hydrogène. Aucun composé ne fut décelé.

De 1915, il faut attendre 1960 pour trouver de nouveaux travaux sur la synthèse des borures métalliques du groupe III *b*.

2° A. V. Seybolt [7] fait réagir au four à induction de nombreux métaux, dont le gallium, avec le bore, dans le but d'obtenir des composés qui seraient susceptibles d'applications comme matériaux réfractaires. Le bore qu'il utilise provient de la décomposition de BBr_3 sur fil de tantale. Il place environ 10 g du mélange de rapport $\frac{Me}{B}$ voulu, dans un creuset de nitrure de bore chemisé extérieurement de molybdène. Le chauffage se fait sous vide jusqu'à 1500° dans un four à induction. Les produits obtenus sont soumis à des examens physiques : rœntgénographie qualitative, métallographie, essais de dureté. Pour le gallium, peu de métal est retenu dans le bore (0,2 %); cependant, une seconde phase est probable.

3° G. V. Samsonov [6] part de l'hypothèse, mentionnée précédemment, selon laquelle la formation de borures d'éléments de sous-couches électroniques incomplètes est peu vraisemblable en raison, nous l'avons vu, de l'impossibilité de mise en commun des électrons de valence du bore et du potentiel élevé de seconde ionisation de ces éléments. Reprenons le tableau qui donne, pour les métaux considérés, la configuration électronique, les niveaux incomplets et les potentiels de première et seconde ionisations, le silicium a des potentiels d'ionisation élevés (8,14 et 16,29), supérieurs à ceux du germanium, par exemple. Or, si le borure SiB_3 est contesté, SiB_4 et SiB_6 sont reconnus ([8], [9]). G. V. Samsonov résume dans un tableau les 18 expériences qu'il a effectuées, dont 9 avec le gallium. Il réduit l'oxyde de ce métal, soit sous vide à haute température, 1500 à 1600°, soit en atmosphère d'hydrogène à 800° pendant 30 mn. Dans le premier cas, le métal résultant de la réduction de l'oxyde se sublime et se condense sur les parties froides du four; dans le second, il reste au contact du bore non utilisé pour la réduction, sans réagir,

la température étant trop basse. Deux essais de synthèse directe sont mentionnés pour $\frac{Ga}{B} = 1$.

TABLEAU I.

Métal.	Couche insaturée.	Électrons de valence.	Potentiels d'ionisation (eV). I.	II.
Gallium.....	–	$4s^2 - 4p^1$	5,97	20,39
Indium.....	$4f$	$5s^2 - 5p^1$	5,76	18,76
Thallium.....	$5f$	$6s^2 - 6p^1$	6,08	20,39
Silicium.....	–	$3s^2 - 3p^2$	8,14	16,29
Germanium.....	–	$4s^2 - 4p^2$	8,10	15,95
Étain.....	$4f$	$5s^2 - 5p^2$	7,54	14,56
Plomb.....	$5f$	$6s^2 - 6p^2$	7,37	14,91

Aucune interaction ne se manifeste entre les deux éléments. Toutefois, il est rapporté que le métal se solidifie après réaction au-dessous de 29°,8, soit entre 0 et — 5°C, suivant le cas. Mais après solidification, chauffé, puis à nouveau refroidi, il se solidifie à une température proche de celle du métal pur. Samsonov attribue cette anomalie à des variations de tensions interfaciales. On sait que le gallium reste facilement en surfusion et jusqu'à des températures de l'ordre de — 40° en l'absence de germes cristallins [33].

Remarque. — Le fait de ne pas avoir obtenu de métal en surfusion au second refroidissement, après réchauffement à la température de fusion, est expliqué par L. Bosio, A. Defrain et J. Wyart [36]. Ces auteurs montrent que, pour un métal pur, la grandeur de la surfusion ΔT^- est une fonction de la différence de température ΔT^- entre celle à laquelle le gallium est amené et 29,78°C. $\Delta T^- = f(\Delta T^+)$.

Ils reprennent et complètent l'hypothèse de D. Turnbull [37] selon laquelle des germes de métal solide sont retenus dans des cavités que formerait un oxyde de gallium à la surface des gouttelettes. Dans ces conditions, la surfusion cesse à 27°,7. Pour atteindre une température de cristallisation inférieure, L. Bosio et coll. dissolvent cet oxyde par l'acide chlorhydrique. Après chauffage des mélanges bore-gallium, les gouttelettes métalliques restent en surfusion au-dessous de 27°,7. Il ne peut y avoir, dans les conditions de notre travail, d'oxyde de gallium puisqu'il est réduit à mesure qu'il se forme par le bore au contact duquel il se trouve. Le phénomène est néanmoins limité et cesse vers — 5° car les grains de bore à leur tour servent d'amorces de la cristallisation.

La réduction de l'oxyde d'indium In_2O_3 conduit au métal qui se vaporise et se condense sur les parties froides.

L'essai de synthèse directe est aussi négatif puisque, là encore, l'indium quitte le milieu réactionnel par vaporisation.

La réduction de l'oxyde de thallium Tl_2O_3 par le bore en atmosphère d'hydrogène s'arrête à l'oxyde Tl_2O; aucun borure n'est observé.

En résumé, à l'exception du gallium qui peut former une pâte rappelant un amalgame, détruit après solidification, ces trois métaux, le gallium, l'indium et le thallium se vaporisent, quittent le milieu réactionnel et ne forment aucun composé avec le bore.

Les conclusions négatives de A. V. Seybold et de G. V. Samsonov laissent donc néanmoins planer un doute pour le gallium qui semble ainsi jouer un rôle particulier.

Le gallium présente une agressivité à l'égard de tous les métaux à l'exception du tantale; il entre en combinaison avec la plupart des éléments. Ses propriétés chimiques sont très proches de celles de l'aluminium dont les composés sont souvent analogues, c'est le cas notamment des oxydes ([11], [12], [13], [14], [15]) qu'ils accompagnent dans les gisements naturels.

L'absence de borure de gallium connu nous avait paru justifier une étude à ce sujet, d'autant plus que l'aluminium avait disparu de la liste des métaux ne donnant pas de borure.

I. — ÉTUDE DU SYSTÈME BORE-GALLIUM.

1. Produits de base.

Gallium. — Le métal titrant 99,99 % a été mis à notre disposition par la Compagnie Péchiney. La fiche d'analyse note les impuretés suivantes en parties par million : Ca, <10; Zn, <10; Na, <50; Cu, <15; V, <15; Pb, <15; Al, <10; B, <1; Mn, traces. Nous avons relevé, en outre, en collaboration avec A. Erb, de notre laboratoire, par spectrographie d'émission, la présence de chrome et de silicium.

Bore. — Nous employons le produit commercial « amorphe » noir, de la Société U. S. Borax. Son titre est variable, 95 % environ. Diverses impuretés sont combinées au bore, silice (1 %), magnésium (1 %), fer (0,5 %) et l'oxygène principalement comme oxyde inférieur.

Les traitements aux acides usuels, y compris l'acide fluorhydrique 40 % et le chauffage sous vide à 1 400°C, améliorent de moins de 1 % la pureté du produit. Nous avons fondu ce bore au four à induction dans un creuset de carbone sous atmosphère d'oxyde de carbone. Le produit est difficilement broyable, peu utilisable, pour réaliser des mélanges intimes avec le gallium, avec lequel il ne réagit pas. Enfin, il est fortement souillé de borure de carbone B_4C.

Avec R. Priou de notre laboratoire, nous avons en outre préparé du bore par réduction de BBr_3 à l'hydrogène sur fil de tantale. Ce bore ne nous a pas donné de résultat particulier.

Le bore de l'U. S. Borax donne un spectre de diffraction X diffus. Le chauffage prolongé plusieurs heures à 1000°, puis à 1300° fait apparaître quelques raies faibles (tableau II).

Tableau II.

d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.
6,11.....	tf	2,62.....	tf	1,745.....	f
5,07.....	f	2,525.....	tf	1,554.....	f
4,67.....	tf	2,475.....	mf	1,491.....	tf
4,33.....	f	2,075.....	mf	1,425.....	tf
2,86.....	m				

2. Dispositif expérimental.

Le tube laboratoire est en pythagoras, porcelaine de composition SiO_2 40 %, Al_2O_3 60 %. Ses extrémités sont adaptables à des rodages coniques normalisés. Pour des températures inférieures à 1100°, le chauffage se fait dans un four à résistance de nichrome. Pour les températures supérieures, limitées à 1450° par le ramollissement du pythagoras, on utilise un four à résistance de carborandum ou de graphite, suivant les cas. Le régime thermique est contrôlé au moyen de thermocouples cuivre-constantan ou platine-platine rhodium, suivant la température, et de régulateurs Chauvin-Arnoux. Le dispositif est très souple; il permet de travailler sous courant gazeux, à la pression atmosphérique, sous vide jusqu'à environ 10^{-4} mm de mercure (pompe à palettes et pompe à diffusion de mercure), ou, intermédiairement, en atmosphère gazeuse sous pression réduite.

Les gaz sont désoxygénés et séchés par les moyens usuels.

3. Mode opératoire.

Le gallium fond à 29°,75. Sa fusion s'accompagne d'une augmentation de la densité de 5,90 à 6,09; elle s'opère donc avec diminution de volume, phénomène assez exceptionnel. A une température donnée, une compression favorise la liquéfaction qui n'est donc pas le résultat du seul échauffement dû au travail mécanique. Ainsi, si nous comprimons à la presse, à la température ordinaire, un mélange de bore et de gallium, le métal se liquéfie et sort de la pastille qui ne contient plus que le bore.

Enfin, le gallium, de plus, a une forte tension superficielle, environ 600 dynes/cm à 35° ([16], [17]); il mouille à peu près tous les corps simples, à l'exception du carbone. Ces caractères rendent difficiles une bonne homogénéisation des mélanges bore-gallium.

Le bore est finement broyé au mortier d'agate.

Le gallium, métal de faible dureté, peut être limé sans se souiller, en petits copeaux de longueur moyenne, de 0,25 mm environ. Étant donné le grand volume relatif de chaque grain et malgré la bonne mouillabilité du gallium pour le bore, la surface de contact est trop faible. A la fusion, les gouttes métalliques se rassemblent, il y a séparation des éléments. Le mélange au mortier d'agate de gallium liquide et de poudre de bore est peu réalisable, car le métal, en raison de sa forte tension superficielle, adhère au fond du mortier pour y former un miroir. De cette manière, on ne connaît jamais la quantité mise en jeu et le mélange est rarement homogène. Pour pallier ces difficultés, il est nécessaire d'opérer comme suit :

Le bore broyé est placé au fond du mortier, la quantité correspondante de gallium est superposée, le métal n'est donc pas au contact de l'agate.

L'ensemble est chauffé à l'étuve vers 80°. A cette température, le gallium mouille beaucoup moins le mortier. En mélangeant l'ensemble pendant un temps suffisant, on arrive à obtenir une division du métal telle que les fines gouttelettes ne sont visibles qu'à un fort grossissement. On contrôle à la loupe binoculaire la qualité de la dispersion métallique. Cette dispersion augmente la surface relative de contact, ce qui présente un double avantage :

— le rassemblement des gouttelettes est évité puisque leur adhérence aux grains de bore ainsi augmentée s'oppose à leur migration;

— la réactivité est accrue, avantage marquant, dans le cas d'éléments entrant en combinaison difficilement.

La poudre, ainsi obtenue, peut être chauffée ensuite sans autre préparation, mais il est préférable de la comprimer en pastilles à la presse sous une pression de 10 t/cm^2, après l'avoir refroidie dans l'azote liquide. Dans ce cas, l'échauffement dû à la compression est insuffisant pour liquéfier le gallium.

4. Méthodes analytiques.

1° *Bore.*

Nous dosons cet élément comme anion borique. La solution d'acide borique résulte de l'attaque du borure par l'eau régale. On neutralise HCl et HNO_3 par des pastilles de soude, puis par une solution NaOH 0,1 N. On ajoute du mannitol en excès qui forme, avec l'acide borique, un complexe comportant une acidité forte qu'on neutralise par la solution de soude titrée. Les deux opérations se font en présence d'indicateur coloré, rouge de méthyle et phtaléine respectivement, ou avec un pH-mètre.

2° *Gallium.*

Il existe de nombreux dosages du gallium, leur nombre s'est particulièrement accru ces dernières années. Ils ne sont souvent applicables que dans des conditions particulières, d'où leur variété. La bibliographie mentionne une méthode de reconnaissance qualitative citée par N. S. Poluetkoff [18] qui serait spécifique. Elle est basée sur la précipitation de sels de Mn_{II} par $[Fe(CN)_6]^{4-}$. On ajoute à une solution acide de sels de Mn_{II} un agent oxydant (KNO_2 ou $KBrO_3$), puis le ferrocyanure. L'addition d'un sel de gallium à une telle sollution donne un précipité brun rouge. L'auteur, sans bien expliquer la chimie de la réaction, suppose que le potentiel d'oxydation de ferricyanure de potassium est atteint par formation de ferrocyanure acide de gallium insoluble. Cette méthode, de par son imprécision, ne paraît pas susceptible d'application quantitative.

A. M. Lukin et G. B. Zavarikhina ([19], [20]) proposent un composé organique, le « gallion » pour les dosages fluorométriques, mais de nombreux ions, dont Al^{3+}, gênent. D'une façon générale, on sépare le gallium des ions qui l'accompagnent, par extraction sélective à l'éther en milieu chlorhydrique 5,6 N, suivant la méthode améliorée par P. de la Bretèque [21]. Le titre de 5,6 N est optimal pour le rendement de l'extraction. Le gallium qui reste le seul élément en solution est dosé ensuite.

Outre la monographie de C. Hutter [54] et la documentation bibliographique de P. de la Bretèque [23], il existe des mises à jour récentes de la chimie analytique du gallium, Doležal et coll. [25], T. V. Cherkachina [32] et Cheka [63].

Étant donné la variété des dosages proposés, nous en avons expérimenté plusieurs en vue d'adopter celui qui convenait le mieux à notre problème.

Gravimétrie. — Le gallium est précipité dans des conditions définies, par un composé organique de poids moléculaire élevé. Nous avons pris pour agent complexant le « cupferron » et la 5.7-dibromo-8 hydroxyquinoléine. La précision comporte une erreur variant entre 1 et 1,5 %, pour sept mesures, dans le cas de l'emploi de la bromoxine. Cette méthode présente plusieurs inconvénients dont une perte de poids par sublimation, même si la dessiccation du précipité est faite au-dessous de 110°.

Potentiométrie. — Nous utilisons un pH-mètre-potentiomètre Tacussel. Le dosage est basé sur la mesure de la variation de potentiel du système d'oxydoréduction ferri-ferrocyanure en solution chlorhydrique 0,05 N, cette variation de potentiel étant due à l'addition de gallium qui précipite comme ferrocyanure. Deux modes opératoires étaient possibles : addition de la solution à doser au système oxydo-

réducteur ou addition de ferrocyanure dans le mélange ferricyanure — Ga^{3+}. Nous avons abandonné cette méthode, car les équilibres se font trop lentement.

Titrométrie. — Nous avons étudié le titrage par un complexe chélate coloré : emploi du sel disodique de l'acide éthylène-diamine-tétra-acétique (EDTA), selon la méthode de Schwarzenbach [22], en utilisant trois moyens pour la reconnaissance du point équivalent.

a. Conductométrie. — La disparition du cation Ga^{3+} au cours du dosage doit être révélée par une diminution de la conductivité de la solution. Après le point équivalent, la concentration en ions H^- augmentant, la conductivité doit croître. Nous n'avons pas obtenu de variation susceptible de mesure. Il est à noter que, pour éviter la précipitation de la galline, il faut être dans un domaine de pH inférieur à 4 ou supérieur à 9. La variation de conductivité du système est donc faible en comparaison de la valeur élevée de celle de la solution. Il faudrait alors utiliser un conductomètre différentiel.

b. Potentiométrie. — Nous avons étudié la stabilité du complexe $\frac{Ga^{3+}}{Ga\,EDTA}$ en faisant varier le pH, la concentration en gallium et la nature des électrodes (argent ou platine). Les résultats en milieu acide (pH 3) sont meilleurs qu'en milieu basique, mais, néanmoins, manquent de fidélité.

c. Colorimétrie par l'ériochrome T. — Cet indicateur présente en solution à pH 10 une coloration bleue qui vire au rouge violet en présence d'un cation. Le dosage direct du gallium n'est cependant pas possible en raison du virage très lent. Nous avons essayé un dosage par déplacement, en utilisant le complexe du magnésium. A pH 10 on est en présence de l'anion $[Ga(OH)_4]^-$ et non pas du cation Ga^{3+} [23].

Nos essais consistaient donc à établir que la réaction de déplacement est totale. Nous avons utilisé le sel disodique du complexe magnésien de l'EDTA de Prolabo, $Na_2MgC_{10}O_8H_{12}N_2nH_2O$. Le nombre de molécules d'eau, après séchage à l'étuve des échantillons, a été déterminé de deux façons :

— dosage du sodium au photomètre de flamme;

— dosage du magnésium après destruction du complexe.

On trouve $n = 4$.

La formule ayant été déterminée, il a été possible de vérifier que le déplacement du magnésium est total. Cette méthode nécessite une certaine habitude, en raison du virage particulier de l'indicateur rouge violet au bleu; l'erreur peut atteindre 3 %. Pour assurer une meilleure

reproductibilité, le dosage est fait en éclairant directement la solution avec une source lumineuse constante en intensité et en direction.

Gallocyanine.

Nous avons repris la méthode décrite par G. W. C. Milner [24] pour un dosage direct du gallium. La gallocyanine forme, avec le gallium, une laque bleue. Le point équivalent est détecté par virage du bleu au rouge. Le dosage doit être conduit à pH 2,8. Pour rendre plus apparente la variation de couleur, nous avons, ici aussi, porté notre attention sur la source lumineuse. Cette méthode n'a pas été retenue, cependant, car le virage ne peut être observé en moins de deux ou trois gouttes de solution d'EDTA 0,02 M et le dosage ne tolère que de faibles variations du pH.

Les dosages directs ou par déplacement ne donnant pas entièrement satisfaction, nous avons cherché à employer un dosage indirect par indicateur coloré, non spécifique du gallium. Un certain nombre d'entre eux, susceptibles de convenir, sont signalés, violet de pyrocatéchol ([25], [26], [27]), rouge de bromopyrogallol ([28], [29]), rouge de pyrogallol [30] ou dithizone [31], cette dernière a été retenue.

Dithizone.

Elle est employée pour les dosages en retour de l'aluminium. Nous l'utilisons parce que le complexe EDTA-gallium est plus stable que celui formé avec l'aluminium; en particulier, il est inutile de chauffer.

En milieu tampon acétique, la solution alcoolique de dithizone (0,025 %) est gris verdâtre, l'addition d'ions Zn^{2+} donne un complexe de couleur rouge. Nous dosons le gallium de la façon suivante :

Addition successive et dans l'ordre :

— 30 ml d'éthanol. Cette quantité est suffisante pour laisser la dithizone solubilisée en fin de dosage;

— 20 ml de solution tampon pH 4,5; solution d'EDTA en quantité excédentaire par rapport au gallium; solution à étudier; quelques gouttes de solution alcoolique de dithizone. On titre l'excès d'EDTA avec une solution d'acétate de zinc;

— 1 ml d'EDTA 0,1 M correspond à 6,9 mg de gallium. Ce dosage est rapide, simple et précis.

Remarque. — Le complexe EDTA-gallium étant particulièrement stable en pH acide, il est important, pour une bonne reproductibilité des dosages, de n'ajouter la solution à étudier à celle d'EDTA en excès, qu'après addition de la solution tampon pH 4,5.

Essais de synthèse directe bore-gallium.

1. Sous vide.

Le mélange bore-gallium, de composition $\frac{Ga}{B}$ variant de 5 à $\frac{1}{12}$, suivant l'essai, est chauffé sous vide en nacelle d'alumine frittée à des températures variant de 700 à 1400°, pendant un temps très variable de 2 h à 2 semaines. Trois domaines de température se distinguent :

— 700 à 950°, le produit obtenu est toujours en deux parties, gallium souvent en surfusion, rassemblé en une ou plusieurs grosses gouttes, et aggloméré gris, très friable dans lequel le gallium n'est pas toujours visible à l'œil nu, mais est décelé à la loupe binoculaire, en petits globules.

L'acide chlorhydrique concentré détruit la cohésion du produit, par attaque du gallium seul, qui passe entièrement en solution comme Ga^{3+}.

Le bore initial mis en jeu se retrouve en totalité comme insoluble. La pâte amalgame n'existe donc qu'en raison de la tension interfaciale élevée entre les gouttes de gallium et les grains de bore;

— de 950 à 1100°, le produit restant dans la nacelle accuse une perte de poids due au gallium vaporisé qui peut atteindre 15 % après 8 h de chauffe.

Du métal est recueilli sur les parties froides du four. Après élimination du gallium dans le résidu, ce dernier donne un spectre X diffus, mais comportant un grand nombre de raies. Le spectre est différent de celui du bore chauffé dans les mêmes conditions à 1000° (tableau III).

Tableau III.

d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.
7,48.....	f	2,88.....	tf	1,775.....	mf
5,57.....	f	2,75.....	tf	1,79.....	mf
5,07.....	m	2,49.....	mF	1,765.....	mF
4,85.....	tf	2,35.....	mf	1,716.....	f
4,67.....	m	2,26.....	mf	1,685.....	m
4,41.....	f	2,22..,.....	mf	1,558.....	mF
4,29.....	f	2,125.....	mf	1,425.....	m
3,58.....	mF	2,045.....	f	1,390.....	f
3,36.....	m	2,00.....	mf	1,356.....	m
3,24.....	tf				

La solution de ce résidu dans l'eau régale à 50 % ne manifeste qu'une faible proportion de gallium à côté du bore dissous comme BO_3H_3, de 4 à 6,5 % seulement après 168 h de chauffage. On peut remarquer que des borures très riches en bore ont été signalés plusieurs fois, le dernier étant YB_{100} par P. Kent Smith [61];

— au-delà de 1100°, après quelques heures de chauffe, la totalité du gallium s'est volatilisée et s'est condensée sur les parties froides du four, quittant ainsi le milieu réactionnel avant de pouvoir réagir. Ce phénomène se produisant avec une vitesse notable dès 1200°, nous n'avons pas jugé utile de dépasser cette température. Le produit restant dans la nacelle après chauffage est le bore initial qui subit une perte de poids de 0,7 % par heure, en raison de sa tension de vapeur non négligeable à cette température. Ce bore, dissous dans l'eau régale étendue, avec ébullition à reflux, ne contient pas de gallium, ce qui le différencie du produit chauffé dans les mêmes conditions à 1000°.

En résumé, par chauffage sous vide d'un mélange de bore et de gallium :

1° au-dessus de 1000°, le gallium quitte le milieu réactionnel par volatilisation;

2° au-dessous de 950°, la température est trop basse pour favoriser une réaction;

3° à 1000°, une faible quantité de gallium, limitée à 6,5 % en poids, est liée au bore dont le spectrogramme X est modifié.

2. Chauffage sous vide en ampoule scellée.

Pour éviter le départ de gallium, le mélange bore-gallium est mis dans un tube de verre de silice scellé sous vide. L'ampoule ainsi obtenue est chauffée en prenant la précaution de l'incliner dans la nacelle pour que le gallium reste au contact du bore au cours du chauffage dans un four horizontal.

Cette série d'expériences confirme les résultats précédents pour les deux premiers domaines de températures. Il n'en est pas de même pour le troisième, le gallium échappé du milieu réactionnel et retrouvé condensé sur la partie la moins chaude de l'ampoule est ici, en proportion, beaucoup plus faible. Le produit formé est hétérogène, lorsque le mélange initial n'a pas été comprimé en pastille : solide friable, gris au centre et brun au pourtour, contenant du gallium libre. Après expulsion de ce dernier, le produit donne un spectre de diffraction X particulier distinct de celui du bore et du gallium. Il est soluble dans l'eau régale à froid, contrairement au bore chauffé dans les mêmes conditions. Cependant, l'ampoule de silice subit une attaque superficielle, la partie brune du produit est celle qui touche la silice. En raison d'une réduction partielle possible de SiO_2 au-dessus de 1100°, il y a peut-être formation d'oxydes mixtes de bore, silicium et gallium.

La réduction de la silice par le bore est signalée par H. Moissan en 1895. Plus récemment, C. N. Cochran et L. M. Foster [39] dans une étude

sur laquelle nous reviendrons, ont montré que la réaction du gallium sur la silice peut être représentée par le schéma suivant :

$$4\,Ga\,(liq) + SiO_2\,(sol) \rightarrow Si\,(sol) + 2\,Ga_2O\,(vap),$$
$$Si\,(sol) + SiO_2\,(sol) \rightarrow 2\,SiO\,(vap).$$

3. Chauffage sous argon.

Les mélanges bore-gallium sont placés dans une nacelle d'alumine frittée avec laquelle ils ne réagissent pratiquement pas. Le chauffage se fait en atmosphère d'argon à la pression normale d'un débit de 2 cm³/s.

Les pertes par sublimation sont faibles, inférieures à 5 % en poids à 1300°. Les résultats obtenus précédemment dans les deux premiers domaines de températures se confirment. Pour le troisième, le produit après réaction manifeste toujours la présence d'une même combinaison entre gallium et bore. Cette combinaison identifiée par spectrographie X et par dosage des deux éléments est en proportion variable suivant les conditions de l'expérience : température, durée de chauffage, composition du mélange initial. Elle contient toujours du gallium et du bore libres.

Le tableau IV rassemble les résultats de cette troisième série d'expériences :

Tableau IV.

	800°.	900°.	1000°.	1200°.	1300°.
$\frac{B}{Ga} < 4\ldots$	Pas de réaction apparente	Pas de réaction apparente	Pas de réaction apparente	Pas de réaction apparente	Phase nouvelle très faible. Gallium en excès
$\frac{B}{Ga} = 4\ldots$	Id.	Id.	Id.	Gallium en excès. Phase nouvelle très faible	Phase nouvelle faible
$\frac{B}{Ga} = 6\ldots$	Id.	Id.	Après 68 h de chauffe, GaB ~ 90	Id.	Phase nouvelle moyenne
$\frac{B}{Ga} = 10\ldots$	Id.	Id.	Id.	Id.	Phase nouvelle forte
$\frac{B}{Ga} \geq 12\ldots$	Id.	Id.	Id.	Id.	Phase nouvelle forte. Peu de gallium en excès

A partir de 1200°, le bore et le gallium entrent donc en réaction et le composé formé semble avoir une stabilité thermique accrue pour un titre initial en bore plus grand.

Détection du composé gallium-bore obtenu.

a. Analyse chimique.

La réaction n'étant jamais totale, le produit contient du bore et du gallium libres.

1° Séparation du gallium libre, préalablement par compression à la presse hydraulique puis attaque à l'acide chlorhydrique 5 N.

2° L'insoluble séché est un mélange de bore et de borure. Nous n'avons pu en isoler le borure. Néanmoins, l'eau régale le dissout bien à froid (2), alors qu'elle n'attaque le bore que lentement. Le tableau V donne les résultats d'attaque, limitée à 30 mn pour deux échantillons de borure et deux échantillons de bore chauffés dans les mêmes conditions.

Tableau V.

	Échantillon I [Δp (mg)].	Échantillon II [Δp (mg)].	1er échantillon de bore [Δp (mg)].	2e échantillon de bore [Δp (mg)].
Poids d'un échantillon...	93,9.	107.	89,9.	94.
1re attaque.....	—18,1	—46,5	—1,8	—1,2
2e »	— 0,6	— 3,7	—2,5	—2
3e »	— 1,6	— 2,6	—1,8	—1

A l'exception de la première et seulement pour le produit examiné, l'attaque donne des diminutions de poids comparables. Après solubilisation du borure, le bore libre est séparé de la solution par centrifugation, puis lavé, séché et pesé.

3° Séparation des éléments en solution : Dans un premier temps, l'ion Ga^{3+} est séparé de la solution d'acide borique à l'aide d'une résine échangeuse de cations Amberlite IR 120, la solution d'attaque étant amenée à pH 3 par addition de soude. La solution recueillie en fin de colonne contient l'acide borique. Le cation Ga^{3+} est élué par $NO_3H\,4N$. Cette méthode nécessite la mise en jeu de grandes quantités de liquides pour les lavages de la résine. Il est donc nécessaire, ensuite, de réduire le volume par évaporation sous épiradiateur à rayons infrarouges par exemple, ce qui entraîne le risque de perdre de l'acide borique. Enfin, cette méthode est peu rapide, en raison de la durée des écoulements à travers la résine et de celle de l'évaporation.

4° Nous avons cherché à doser chaque élément en présence de l'autre.

Gallium. — Son dosage par l'EDTA avec la dithizone pour indicateur coloré n'est pas gêné par la présence d'acide borique en petite quantité

(2) Dissolution sélective décrite par Helgorsky [62] de notre laboratoire.

correspondant aux conditions dans lesquelles nous opérons (tableau VI). Les solutions d'EDTA et d'acétate de zinc sont décimolaires, celles de gallium et d'acide borique contiennent 2 mg/ml. Dans ces conditions, 1 mg de solution EDTA 0,1 M correspond à 6,97 mg de gallium et inversement 1 mg de gallium nécessite 0,143 ml de solution EDTA. Pour la commodité de la présentation des résultats, on indique la quantité de complexon correspondant au gallium, c'est l' « équivalent EDTA 0,1 M ». On dose l'EDTA en excès par une solution d'acétate de zinc. La présence d'acide borique ne semble donc pas influencer le dosage.

Tableau VI.

	Gallium.				
EDTA 0,1 M (ml).	mg.	Équivalent EDTA 0,1 M.	BO_3H_3 (mg).	Zn Ac 0,1 M (ml mes.).	Zn Ac (ml théor.).
10.....	4	0,572	20	9,45	9,428
5.....	4	0,572	40	4,44	4,428
10.....	10	1,43	10	8,62	8,57
5.....	10	1,43	20	3,60	3,57
5.....	10	1,43	20	3,58	3,57
10.....	10	1,43	40	8,60	8,57
5.....	20	2,86	10	2,14	2,14
10.....	20	1,43	40	8,60	8,57
5.....	20	2,86	30	2,14	2,14
10.....	20	2,86	40	7,14	7,14
10.....	30	4,29	40	5,74	5,71

Le dosage de l'acide borique comme complexe mannitol nécessite ici une précaution. En raison de la présence d'ions Ga^{3+}, une partie de la soude nécessaire au dosage est consommée par formation de $Ga(OH)_3$. Pour l'éviter, le pH de la solution est amené à 4,5, puis l'addition d'un léger excès d'EDTA complexe les ions Ga^{3+} avant le dosage acidimétrique.

5° Résultats d'analyses : trois échantillons sont considérés : tableaux VII et VIII.

On ne retient pas la solution de deuxième attaque, exempte normalement de borure dont elle permet de contrôler le passage intégral dans la solution de première attaque.

La solution du borure est étendue à 100 ml.

Tableau VII.

Poids total de bore + borure (mg).	1re attaque [Δp (mg)].	2e attaque [Δp (mg)].	% de borure dans le mélange.
95.....	—31,3	—1,2	32,7
99,1.....	—32,7	—1	32,8
97,1.....	—31,8	—1,4	32,7
109,6.....	—42,2	—1,7	38,5
106,5.....	—29,4	—1,1	27,6

Tableau VIII.

Poids de borure dissous (mg).	Poids de gallium dosé (mg).	Poids de bore dosé (mg).	Quotient $\frac{B}{Ca}$ (at-g).
31,3.....	11,6	20,9	12,1
32,7.....	11,9	21,2	11,5
31,8.....	11,8	21,1	11,5
42,2.....	14,4	27,8	12,5
29,4.....	10,7	19,4	11,6

Le borure analysé contient donc 12 atomes de bore pour 1 de gallium, soit GaB_{12}.

b. Diffraction de rayons X.

Le spectrogramme X du borure considéré est peu fourni de raies, mais elles se détachent nettement d'un fond continu faible, à la différence du produit obtenu à 1000°. Les distances interréticulaires (en angströms) correspondant aux raies du spectrogramme sont indiquées dans le tableau IX.

Tableau IX.

d (Å).	Intensitée relatives.	d (Å).	Intensités relatives.	d (Å).	Intensités relatives.
4,11.....	m	1,91.....	F	1,421.....	m
3,12.....	mF	1,63.....	F	1,390.....	tf
2,56.....	TF	1,455.....	m	1,337.....	m
2,28.....	mF	1,443.....	tf		

Nous n'avons pas pu rattacher cette phase nouvelle à un type cristallographique connu. En l'absence de données sûres, nous avons tenté de déterminer sa structure à l'aide des abaques de Bunn, quoique cette méthode employée seule ne puisse conduire à une certitude. Par ce moyen, le composé trouvé a une symétrie quadratique avec $\frac{c}{a} = 0{,}374$. Les 10 premières raies donnent pour a les valeurs suivantes (en angströms) : 12,90, 12,95, 12,95, 12,95, 12,92, 12,92, 13,02, 12,93, 1295 et 12,90, soit, en moyenne,

$$a = 12{,}93 \text{ Å}, \qquad \text{d'où} \qquad c = 4{,}84 \text{ Å}.$$

Densité. — La réaction n'étant pas complète, il ne nous a pas été possible de préparer le borure pur. Si le gallium pur peut être éliminé, il n'en est pas de même du bore libre.

Les mesures sont faites au pyromètre dans l'eau distillée avec un produit comprimé en pastille.

Pour le bore chauffé à 1300° pendant 8 h,

$$d^{4}_{16,5} = 2,38.$$

Pour le mélange dont l'analyse révèle la présence de 32,7 % de borure, la densité mesurée est

$$d^{4}_{16,5} = 4,23.$$

Pour un cristal quadratique de paramètre a et c, la densité est donnée par la relation

$$d = \frac{n\,\mathrm{M}}{a^2 c.\mathrm{N}},$$

M, masse moléculaire : 199,8;
N, nombre d'Avogadro : $6{,}02.10^{23}$;
n, nombre de molécules par mailles.

$$d = \frac{n \times 199,8}{(12,93)^2.10^{-16} \times (4,84.10^{-8} \times 6,02.10^{23}}, \qquad d = 0,413\,n.$$

La valeur de la densité ainsi obtenue cadre avec la valeur mesurée pour $n = 10$; on trouve, $d = 4,13$ au lieu de 4,23 (3).

Rendement de la synthèse de GaB_{12}.

Toutes nos expériences sous argon montrent la présence des deux corps simples dans le produit. Pour caractériser les meilleures conditions de formation du borure, nous nous sommes placés à la température qui semble la plus favorable, soit 1300°C. Pour cela on utilise un four à refroidissement par circulation d'eau qui permet une sorte de trempe; la température tombe rapidement de 1300 à 800° en quelques minutes seulement après la coupure du courant, ce qui est acceptable puisque bore et gallium ne se combinent pas au-dessous de 950°. Une trempe absolue est délicate à réaliser, car une oxydation du borure est possible. D'autre part, opérer en ampoule de silice est défavorable puisque le bore et le gallium réagissent sur ce corps.

La fraction de borure formée est déduite de la mesure de la quantité de gallium en excès. Les mesures comportent une erreur due à la vaporisation du métal à cette température, comme nous le verrons dans le chapitre suivant. La perte de poids varie de 0,4 à 0,7 % par heure de chauffage sous 1 atm.

Le soin apporté à la préparation du mélange a une grande importance, l'homogénéisation conditionne la nature des résultats et le rende-

(3) Ce chapitre a fait l'objet d'une Note aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* [56].

ment de la réaction. Un mélange bore-gallium de 2 g permet une série de mesures portant sur 0,2 g chacune.

Après expérience, le produit est traité par l'acide chlorhydrique. Après filtration qui sépare le bore restant, on dose dans le filtrat le métal qui n'a pas réagi. Les valeurs trouvées diffèrent d'une série de mesures à une autre puisque l'homogénéité du mélange est susceptible de varier, mais les courbes sont semblables. Le rendement maximal trouvé ainsi est 72 %. A 1200°, il n'a jamais dépassé 12 %. La figure 1 montre les variations de poids du borure formé en fonction du temps, à 1300°.

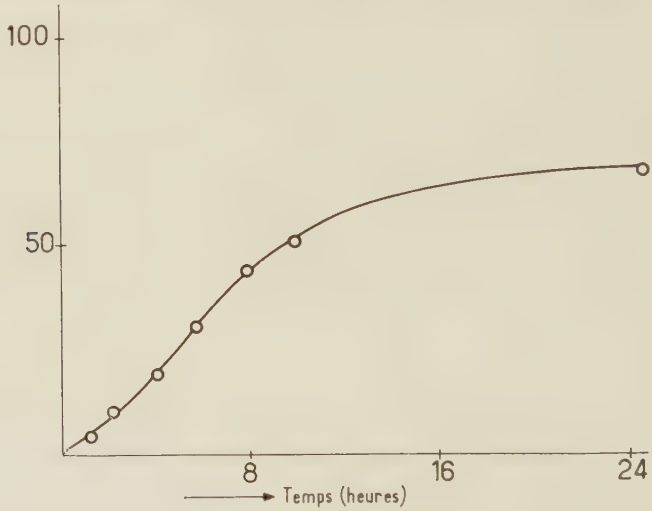

Fig. 1. — Rendement de la synthèse de GaB_{12}.

L'expérience suivante montre bien qu'on a affaire à un équilibre chimique à 1300°. Une pastille de GaB_{12} et de bore, préalablement traitée à l'acide chlorhydrique pour éliminer le gallium éventuellement présent, est chauffée à 1300° pendant 8 h; des gouttes de métal exudent alors de la pastille. La quantité de métal libéré représente 13 % du gallium présent initialement; 9,9 mg sur 76,3 dans une pastille d'un poids total de 482 mg.

Cet équilibre explique pourquoi le chauffage du borure $GaB_{12} + xB$ en présence de gallium ne conduit à aucune phase nouvelle, on se retrouve en effet dans le cas du borure en cours de formation. Néanmoins, l'addition de gallium améliore le rendement de la réaction. Un excès de métal déplace en effet l'équilibre, dans le sens de la formation de GaB_{12} avec consommation de bore. Le gallium étant facile à éliminer, le rendement s'élève ainsi jusqu'à 72 %. En pratique, on met en jeu un mélange de composition Ga + 6B. L'équilibre est vraisemblablement dû à la limitation de la réaction par son inverse, plutôt qu'à la mauvaise diffusion des éléments à travers le borure.

Sublimation du gallium.

La formation du borure de gallium est possible à partir de 1200°, à deux conditions cependant : utiliser un mélange riche en bore et opérer à une pression suffisante pour éviter le départ de gallium par sublimation. Nos premiers insuccès et les échecs des chercheurs antérieurs, dus à l'ignorance de ces nécessités, nous ont amenés à examiner le rôle de la vaporisation du gallium.

La tension de vapeur du gallium a été mesurée par la méthode d'effusion de Knuden, à travers un orifice de faible diamètre percé dans une cellule de silice (P. Harteck [40], R. Speiser et H. L. Johnston [41]), ou d'alumine (C. N. Cochran et L. M. Foster [39]). Les valeurs mesurées varient notablement d'un Mémoire à l'autre, comme le montre le tableau X.

Tableau X.

P. Harteck.	T (°K).....	1198	1247	1311	1351	1391	–
	P (10^{-4} mm Hg)...	4,2	12	40	120	230	–
Speiser-Johnston.	T (°K).....	1230	1285	1330	1380	1405	1518
	P (10^{-4} mm Hg)...	12	47	121	420	580	3298
Cochran-Foster.	T (°K).....	1179	1231	1280	1332	1357	1383
	P (10^{-4} mm Hg)...	1,16	3,56	9,2	26,37	34,84	66,50

Speiser et Johnston ont utilisé des échantillons de métal très pur, mais Cochran et Foster ont montré que le gallium attaque la silice de la cellule, ce qui met en jeu les oxydes volatils Ga_2O et SiO. La pression mesurée est donc la somme de trois pressions partielles : métal et deux sous-oxydes. C'est pourquoi les derniers auteurs opèrent en cellule d'alumine frittée, dont l'attaque par le métal est négligeable (perte de poids très inférieure à 1 % à chaque expérience). Ces mesures sont aussi critiquées par L. V. Gourvitch [42] qui, pour calculer la chaleur de sublimation du gallium, préfère éviter de mesurer directement la tension de vapeur en employant la méthode statistique de Rojdestvenskii [43] basée sur la dispersion anormale.

Notre problème étant de savoir jusqu'à quelle température le gallium peut être chauffé sous vide, nous ne pouvions tirer profit des mesures antérieures qui semblent, au moins partiellement, dépendre des conditions dans lesquels elles sont faites.

C'est pourquoi nous avons étudié la variation de la pression dans le tube laboratoire lorsqu'on y chauffe du gallium sous un vide de 10^{-2} mm de mercure environ, en fonction du temps et de la température.

Le gallium est mis dans une nacelle d'alumine frittée, placée à l'intérieur du tube laboratoire, vidé par pompage qu'on continue après le début du chauffage jusqu'à une température de 200°. Le tube étant isolé,

on note la variation de la température et celle de la pression en fonction du temps. Afin d'éliminer toute trace d'oxyde volatil Ga_2O, ce qui fausserait la mesure, le gallium a été lavé préalablement, en alternance avec de l'acide chlorhydrique et de l'acide nitrique 5 N, puis chauffé sous argon à 1 atm à 1400° pendant 8 h. En accord avec Cochran et Foster la perte de poids d'une nacelle en alumine fritté est de 0,2 à 0,4 %, ce qui manifeste sa résistance au gallium dans les conditions opératoires. La courbe I représente la variation de la pression en fonction du temps et de la température, la courbe II correspond à celle de la

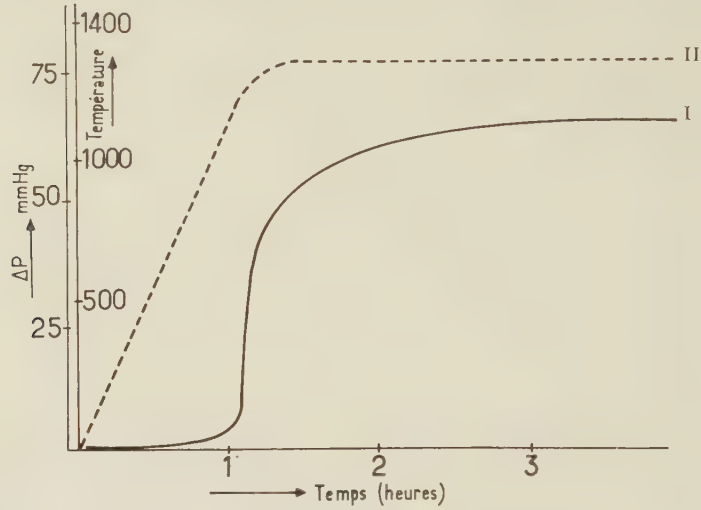

Fig. 2. — Sublimation sous vide du gallium.

température en fonction du temps. La sublimation commence à être décelable dès 800°; à 1300°, 2 h suffisent pour vaporiser le métal mis en jeu, 0,928 g. Par ailleurs, au cours des deux autres expériences, nous avons sublimé entièrement en 3 h de chauffage à 1300°, 1,129 g (dont 48,7 % en 1 h), et 2,654 g. La sublimation importante du gallium dans nos expériences explique donc l'impossibilité de réaliser sous vide la synthèse du borure. On voit, de plus, que le domaine de température allant de 1100 à 1200° est favorable pour opérer la distillation du gallium sous vide, en vue de sa purification. Au-dessous de 1100°, le phénomène est trop lent; il est trop rapide au-delà de 1200°, ce qui nuit à la qualité du distillat.

Propriétés de GaB_{12}.

Le borure de gallium obtenu, contenant jusqu'à 25 % de bore libre, est gris sombre, pulvérulent ou en pastille. Il se broie plus facilement que le diborure d'aluminium, mais moins que le bore traité dans les mêmes

conditions. Insoluble dans l'acide chlorhydrique, même concentré et chaud, il se dissout dans l'eau régale à froid, ce qui permet de le séparer du bore libre, et dans l'acide nitrique. Conservé sous vide à la température ordinaire, il laisse exuder lentement du gallium.

La liaison gallium-bore est de faible énergie car le métal est déplacé par divers corps simples : fer, zirconium, aluminium ou carbone.

L'addition de zirconium en quantité suffisante à GaB_{12}, à 1300° sous argon, produit un déplacement total du gallium, avec formation du borure de zirconium ZrB_2.

La réaction quantitative n'est pas instantanée, après 30 mn, 32 % du gallium combiné sont libérés. Le déplacement est complet en 7 h 30 mn. En opérant sous vide, on ne retrouve plus de borure de gallium, même si la proportion de zirconium est inférieure à celle correspondant à la réaction précédente. Dans ce cas, le borure de gallium restant se dissocie en ses éléments. On a, par exemple :

$$GaB_{12} + Zr \rightarrow ZrB_2 + 10B + Ga\ (vap).$$

A la pression atmosphérique et sous argon, un défaut de zirconium entraîne, au contraire, la coexistence des deux borures, les spectrogrammes X le confirment.

L'addition de fer donne des phénomènes analogues.

Pour le carbone, les résultats sont différents. Le gallium est déplacé de son borure, comme dans les cas précédents, mais une sorte de passivation intervient. Le chauffage des mélanges bore-gallium en nacelle de graphite ne conduit jamais au borure. Il en est de même en opérant dans l'oxyde de carbone, jusqu'au voisinage de 1800°. La confirmation de ce rôle inhibiteur de carbone peut être mise en évidence dans les conditions de formation du borure, mais en présence de quantités variables de carbone. Dans aucun des essais nous n'avons obtenu de borure de gallium. A 1300°, la formation de B_4C par synthèse directe n'est pas négligeable, mais lente. En outre, Glaser et coll. [44] ont montré que le carbure de bore peut être envisagé comme une solution solide de carbone dans le bore, homogène entre 4 et 28 atomes de carbone pour 100. Les sites entre les icosaèdres de bore dans lesquels viennent se placer les atomes de gallium, sont donc vraisemblablement occupés préférentiellement par le carbone, empêchant ainsi la formation du borure.

Oxydation de GaB_{12}.

Cette étude est faite par thermogravimétrie à l'air ou sous courant d'oxygène. Dans chaque cas, pour une même quantité de produit (92 mg), on compare cette oxydation à celle du bore. Les courbes représentant l'augmentation de poids du bore dans l'oxygène pur sont superposables : même seuil d'oxydation et phénomène limité par l'imperméabilité de la

couche d'oxyde B_2O_3 formée. Une légère diminution de poids au-delà de 1200° est due à la sublimation de l'oxyde de bore. Moins d'un tiers du bore en jeu est oxydé (*fig.* 3).

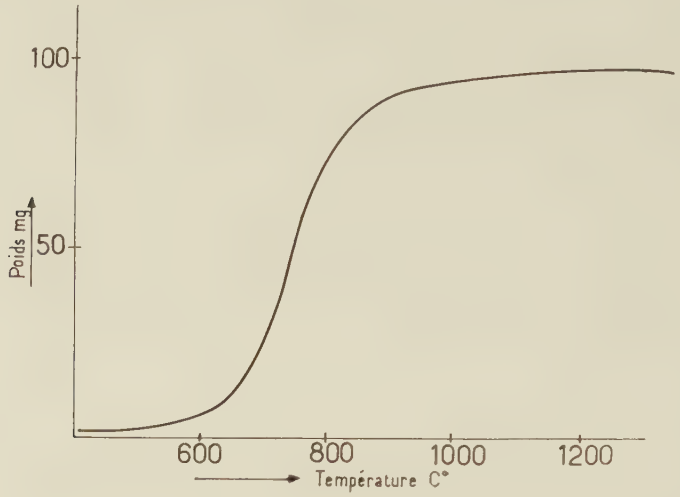

Fig. 3. — Oxydation du bore.

L'oxydation du borure se distingue de celle du bore par deux caractères : elle est plus rapide sous oxygène pur qu'à l'air et se fait en deux temps.

Quant au gallium, jusqu'à 1200°, il ne s'oxyde que très peu à l'air. L'échantillon à oxyder est un mélange de GaB_{12} et de bore. Ce dernier

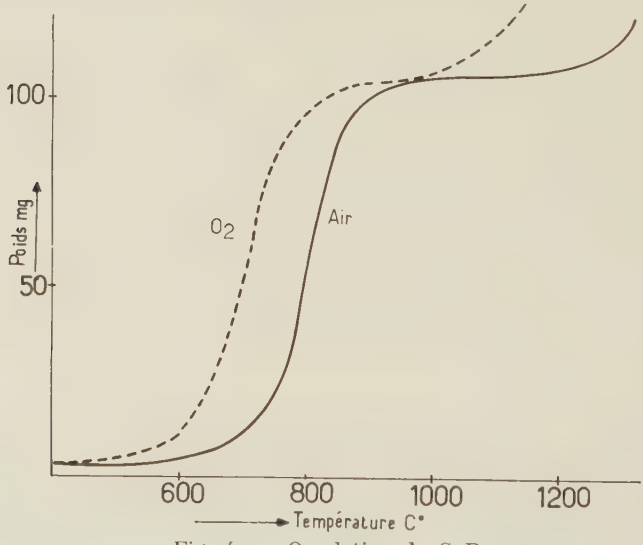

Fig. 4. — Oxydation de GaB_{12}.

élément est oxydé en premier, et totalement. En effet, les 92 mg du mélange comportent 36 mg de bore libre, dont l'oxydation totale correspond à une augmentation de poids de 81 mg, comme la courbe l'indique.

L'oxydation du borure commence à partir de 1145°; elle est aussitôt très rapide. Le palier qui sépare les deux oxydations est très court dans l'oxygène pur (*fig.* 4).

Thermolyse de GaB_{12} sous vide.

Le chauffage de GaB_{12} à 1300° en atmosphère d'argon, fait apparaître lentement du gallium, résultant de la décomposition du borure. Si nous opérons sous vide, ce processus doit être accéléré, puisque le gallium se sublime à cette température avec une vitesse notable; l'équilibre est alors déplacé dans le sens de la décomposition du borure.

Trois domaines de températures se distinguent :

— *Au-dessus de* 1300° la décomposition est très rapide, il ne reste que du bore. La perte de poids, supérieure au poids de gallium présent initialement, est due à la sublimation du bore en raison de sa tension de vapeur appréciable.

— *Au-dessous de* 1150° la décomposition est très faible, ce qui est en bon accord avec nos prévisions : tension de vapeur du gallium encore peu importante, vitesse de réaction faible.

— *Entre* 1150 *et* 1200° la décomposition est lente. Un même échantillon est chauffé par périodes de 2 h. Sur un échantillon de 0,685 g, la perte de poids est successivement : 14,5, 12,4, 11,6, 12 et 8 %. A la cinquième expérience, les raies du spectre GaB_{12} disparaissent : à la sixième, seul le bore subsiste, puisque le gallium est vaporisé.

A 1250°, on obtient en 6 h une décomposition presque totale (perte de poids : 38,7 % pour un échantillon de 0,561 g).

A 1200°, après 5 h, la perte de poids atteint 22 %. Le spectrogramme X du résidu montre des raies nouvelles avec celles de GaB_{12}. Après 7 h, elles figurent seules. La thermolyse de GaB_{12} passe donc par un intermédiaire qui se manifeste aux rayons X par le spectre dont les raies correspondent aux distances interréticulaires données au tableau XI.

Tableau XI.

d (Å).	Intensités relatives.	*d* (Å).	Intensités relatives.	*d* (Å).	Intensités relatives.
2,52.....	F	2,035.....	mf	1,316.....	F
2,38.....	mF	1,54.....	F	1,263.....	mf
2,18.....	mf	1,404.....	f		

Ce spectre est voisin de celui de SiC. Nous n'avons pas pu séparer ce produit du bore résiduel qui l'accompagne.

II. — ÉTUDE SUR LA RÉDUCTION DE L'OXYDE DE GALLIUM.

Après avoir obtenu le borure de gallium GaB_{12} par synthèse directe, il était indiqué de tenter de le préparer par d'autres voies, notamment en réduisant l'oxyde de gallium Ga_2O_3 par le bore ou par B_4C, cette réduction pouvant se faire sous vide ou sous une atmosphère inerte, argon par exemple, ou réductrice, hydrogène ou oxyde de carbone.

L'oxyde que nous avons employé provient soit de la Compagnie Péchiney, soit de notre préparation par attaque nitrique du métal, puis thermolyse du nitrate sous épiradiateur à rayons infrarouges. L'oxyde est calciné à 1200° pendant 3 h. L'utilisation d'oxyde simplement séché, donc traité à plus basse température et partant plus réactif, ne s'est pas révélée utile puisque la réduction par le bore nécessite une température élevée.

Réduction de la galline sous vide.

Parallèlement aux essais de synthèse directe du borure à partir de ses éléments, les premiers essais de réduction de la galline ont été effectués sous vide, entre 800 et 1450°. Ces expériences n'ont de sens que dans la mesure ou la tension de vapeur de l'oxyde Ga_2O_3 est suffisamment faible, dans les conditions opératoires, pour qu'une quantité suffisante puisse rester au contact de l'élément réducteur. Wartenberg et Reusch [45] en 1932, étudièrent les systèmes formés par l'alumine et différents oxydes, parmi lesquels la galline. Les mesures étaient effectuées à l'air libre. Ils ne constatèrent aucune perte de poids et en conclurent que la volatilisation de Ga_2O_3 n'est pas sensible jusque vers 2 050°.

Plus récemment, en 1959, V. I. Bibikova et I. M. Vasilevskaïa [46], désirant mesurer la tension de vapeur de l'oxyde de gallium III à 1070° sous vide, n'ont constaté aucune perte de poids notable, même après un chauffage de plusieurs heures. S. A. Shchukarev et coll. [47] reprenant le Mémoire de A. Bruckl et G. Ortner [48] sur la formation du sous-oxyde Ga_2O par réduction de Ga_2O_3, pensent qu'à plus haute température, il y a sous vide dissociation de Ga_2O_3 et non sublimation. Aussi mesurent-ils la tension de vapeur saturante de l'oxyde de gallium III à la pression atmosphérique et sous courant d'oxygène, qui sert de gaz porteur. Son débit est déterminé empiriquement de façon que le gaz soit saturé de Ga_2O_3 vapeur.

Ces auteurs donnent la formule suivante, établie entre 1525 et 1682°, ils admettent que la vapeur de Ga_2O_3 est monomère :

$$\log p = -\frac{27\,098}{T} + 13{,}339 \qquad (p \text{ en mm Hg; T en } ^\circ K).$$

La valeur extrapolée pour 1200°, notre température de travail, 10^{-4} mm de mercure, n'explique pas la sublimation très notable de Ga_2O_3 que nous observons.

Nos premiers essais de réduction de la galline sous vide à 1200°, par le bore ou le carbure de bore, se sont traduits par une perte de poids importante, excédant même, dans le second cas, l'équivalent de la quantité de Ga_2O_3 introduite initialement. Cette correspondance nous incita à vérifier si la perte de poids résulte de la volatilisation de la galline, ou de sa réduction en sous-oxyde, ou de sa dissociation.

S. A. Shchukarev et coll. [47] ont retenu cette dernière possibilité. Le produit recueilli sur les parties froides du tube laboratoire est de la galline et non pas Ga_2O.

Comme pour le gallium (p. 19) la variation de la pression dans le tube laboratoire est suivie en fonction du temps et de la température. On utilise un tube et une nacelle d'alumine frittée, soigneusement nettoyés et préalablement calcinés, non susceptibles donc de contenir des impuretés réductrices.

La pastille de galline disparaît par sublimation dans chaque expérience, et la galline est retrouvée sur les parties froides du tube. Cinq expériences ont porté sur 0,357, 1,129, 0,685, 1,064 et 1,555 g Ga_2O_3. Dans une sixième expérience, nous avons chauffé, dans une même nacelle, une pastille d'alumine de 1,123 g et une de galline de 1,176 g. Après 6 h à 1300°, la pastille de galline a disparu, tandis que celle d'alumine subsiste, avec une perte de poids de 1,1 %.

Les courbes de la variation de la pression et de celle de la température en fonction du temps (*fig.* 5), présentent un parallélisme qui exclut une volatilisation brusque de l'oxyde à une température donnée. Ces courbes montrent, au contraire, une croissance régulière de la pression.

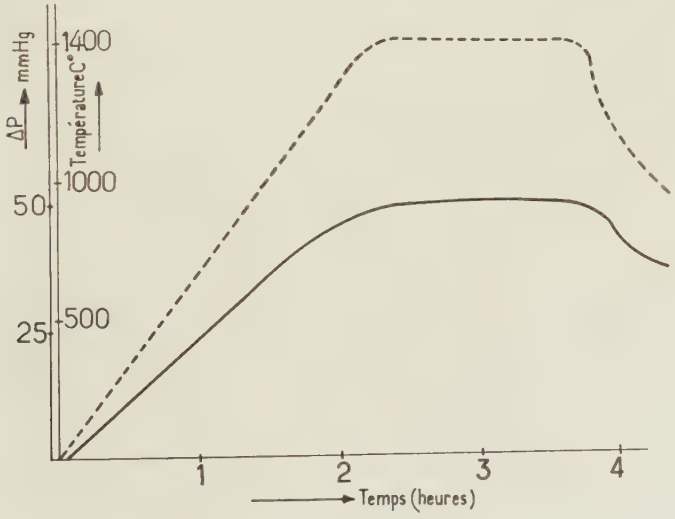

Fig. 5. — Sublimation de Ga_2O_3.

En l'absence de tout élément réducteur, comme c'est le cas ici, nous n'avons jamais recueilli de sous-oxyde de gallium sur les parties froides de l'appareillage. Si du sous-oxyde se forme par dissociation de la galline, il doit se recondenser sur les parties du tube, qui sont à une température inférieure à 600°. Or, à cette température, Ga_2O ne se réoxyde pas, la pression partielle en oxygène étant d'ailleurs trop faible, mais il subit une dismutation en gallium métal et galline (Klemm et Schnick [49]).

Or, nous n'avons jamais observé la présence de gallium, même à l'état de traces. Le produit condensé est recueilli et lavé à froid à l'acide chlorhydrique, dans lequel la galline est insoluble. Après filtration, on recherche le gallium dans le filtrat. Les essais sont négatifs. Cette série d'expériences met donc en relief une différence notable entre les deux oxydes de gallium et d'aluminium trivalents, galline β et alumine α.

Réduction de Ga_2O_3 par B_4C sous vide.

Le carbure de bore est un réducteur souvent efficace, en Chimie minérale, qui permet même l'union du bore et du métal. Les courbes de volatilisation de la galline en fonction de la température montrent que ce phénomène n'est pas instantané. D'autre part, la perte de poids supérieure à la quantité d'oxyde Ga_2O_3 introduite, confirme la réduction d'une partie de la galline. Sur neuf mesures effectuées sous vide entre 1350 et 1400°C, pour des mélanges comprenant 62 % de galline, la perte de poids est de 43 à 47 % après 1 h 30 mn de chauffe; elle s'élève à 71, 77, 79 et 80 % en un temps de 2 h, 4 h, 4 h 30 mn et 6 h, respectivement.

Dans la nacelle il ne reste que du carbure de bore, qu'on identifie par dosage du carbone et du bore. On trouve, en effet, tout au plus 19 % de carbone au lieu de 21,7 dans B_4C utilisé. Le produit recueilli sur les parties froides du tube laboratoire est un mélange, variable suivant les conditions de l'expérience, de gallium libre, de sous-oxyde Ga_2O et Ga_2O_3 qui domine largement. L'examen à la loupe binoculaire montre, au sein de la masse blanche de galline, des petits globules métalliques et des zones d'un gris foncé mat. Le spectre de diffractions X ne comporte que les raies de Ga_2O_3 et du gallium. En dissolvant dans l'acide chlorhydrique étendu le métal, l'insoluble est lavé, séché, pesé et dissous dans la solution de soude concentrée, dans laquelle on dosera le gallium. Chaque prélèvement (10 ml) basique est versé dans NO_3H4N, afin d'obtenir une redissolution immédiate et complète de la galline. Le dosage s'effectue ensuite comme il a été vu (p. 10). L'oxyde Ga_2O_3 contient 74,46 % de gallium en poids, l'oxyde Ga_2O, 89,74 %. Pour l'expérience considérée, nous avons trouvé une teneur en gallium de 76,8 %.

Le calcul montre que l'oxyde recueilli contient 84,5 % de Ga_2O_3 et 16,5 % de Ga_2O. Le sous-oxyde peut provenir de la réduction partielle de la galline ou de l'action du gallium libéré sur Ga_2O_3 condensé. Plus

vraisemblablement, le sous-oxyde produit se dismute en gallium métallique et en oxyde Ga_2O_3 ; nous ne dosons que le sous-oxyde non décomposé. Cela est confirmé par le fait que gallium et Ga_2O sont trouvés au sein de la galline et non en anneaux successifs, en fonction des températures de condensation, comme cela se produirait si chaque partie volatile était indépendante. Enfin, cette interprétation rend bien compte de l'aspect de la courbe en chauffage isotherme. Toutes ces courbes manifestent, en effet, une diminution de pression après un certain temps, la température restant constante. Si l'on tient compte de la sublimation de Ga_2O sous vide dès 600°, la réaction suivante :

$$3\,Ga_2O_{vap} \rightarrow 2\,Ga_{liq} + Ga_2O_{3\,s\,\gamma l}$$

doit conduire à un abaissement de pression.

Réduction de l'oxyde Ga_2O_3 par le bore sous vide.

Les phénomènes observés sont analogues à ceux du paragraphe précédent (réduction par B_4C). Ils en diffèrent par une proportion de gallium recueilli inférieure, et aussi par une moins grande variation de la pression. Ce dernier phénomène est normal puisque la réduction dégageait alors le gaz CO.

Réduction de la galline sous argon.

Pour augmenter le rendement de la réduction de l'oxyde, l'étude précédente met en évidence la nécessité d'opérer sous 1 atm, si la température est supérieure à 1100°.

Réduction par B_4C.

En suivant, par thermogravimétrie, la réaction $Ga_2O_3 + 4B_4C$ sous courant d'argon, on voit que la réduction ne commence guère avant 1060° (*fig.* 6). Au cours d'une vingtaine d'expériences sur des mélanges Ga_2O_3-B_4C-C de composition variable, entre 1200 et 1300°, la perte de poids est de 33 % environ, donc bien supérieure à celle due au départ de CO. Cela provient de la réduction partielle de la galline en sous-oxyde. Le produit recueilli dans la nacelle est hétérogène. Il comprend du gallium métal et un résidu dont la teneur en carbone est de 14 à 18 %, donc inférieure à celle que représente B_4C (21,7 %). D'autre part, après lavage à l'acide chlorhydrique, pour éliminer toute trace de métal libre, ce résidu contient toujours du gallium combiné, mis en évidence à la manière habituelle, après avoir solubilisé ce produit par fusion alcaline. Le spectre de diffraction X, peu détaché sur un fort fond continu, comprend les mêmes raies que celles mentionnées au paragraphe « thermo-

lyse de GaB_{12} sous vide ». Il n'a pas été possible de séparer de B_4C cette phase éventuelle. En aucun cas, la phase GaB_{12} n'a été observée, ce qui est en bon accord avec la remarque faite à propos du rôle inhibiteur que semble jouer le carbone dans la formation de GaB_{12}.

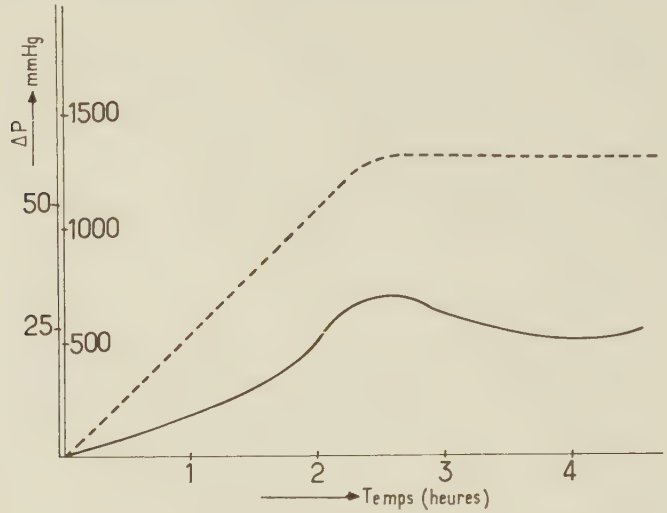

Fig. 6. — Réduction, sous vide, de Ga_2O_3 par B_4C.

Réduction par le bore.

La galline est réduite par le bore, mais cette réduction dépend des conditions dans lesquelles elle est opérée. Les variables sont : rapport $\frac{B}{Ga_2O_3}$, température et temps. Pour des mélanges variant de $Ga_2O_3 + 7B$ à $Ga_2O_3 + 27B$ on n'observe, à 800°, aucune réduction notable pour 10 h de chauffage. Après 100 h, 17 % du gallium introduit sont libérés. A 1000°, la réaction de réduction n'est guère plus vive (22 % après 100 h).

A 1200°, la réaction est complète en 3 h; la phase GaB_{12} commence à apparaître si l'on poursuit le chauffage pour $\frac{B}{Ga_2O_3} > 15$.

Entre 1300 et 1350°, la proportion de gallium libre diminue au profit de la formation de GaB_{12}, la richesse en borure augmentant avec le quotient $\frac{B}{Ga_2O_3}$.

Dans toutes les expériences, même au-dessus de 1300°, la perte de poids est faible, de 3 à 5 %, ce qui est une différence notable avec les résultats relatés aux paragraphes précédents. Le produit obtenu, en fin de réaction, est un mélange de gallium, borure et bore qui n'a pas réagi,

et d'un oxyde inférieur du bore. Cette phase supplémentaire rend la réaction de formation de GaB_{12} moins avantageuse que celle de synthèse directe à partir des éléments. Si l'on recherche, au contraire, à utiliser cette réduction pour produire du gallium métal, comme le mentionne G. V. Samsonov [6], il faut opérer dans les domaines à faible teneur en bore et à une température de 1200°, afin de ne pas former de borure, tout en étant suffisante pour que la réduction soit complète en quelques heures. Pour éviter la formation de cet oxyde de bore inférieur, on peut penser à ajouter la quantité de carbone stœchiométriquement nécessaire pour réduire la galline, afin de combiner le métal naissant au bore. Nous retrouvons, en fait, le cas du paragraphe précédent : réduction d'une partie seulement de la galline, sans formation de borure. Afin de distinguer les actions réductrices du bore et du carbone sur la galline, nous avons étudié *la réaction* $Ga_2O_3 + 3C$ *sous argon.*

La courbe thermogravimétrique (*fig.* 7), suivie jusqu'à 1100°, montre que la première réduction s'amorce dès 600°, elle correspond à la forma-

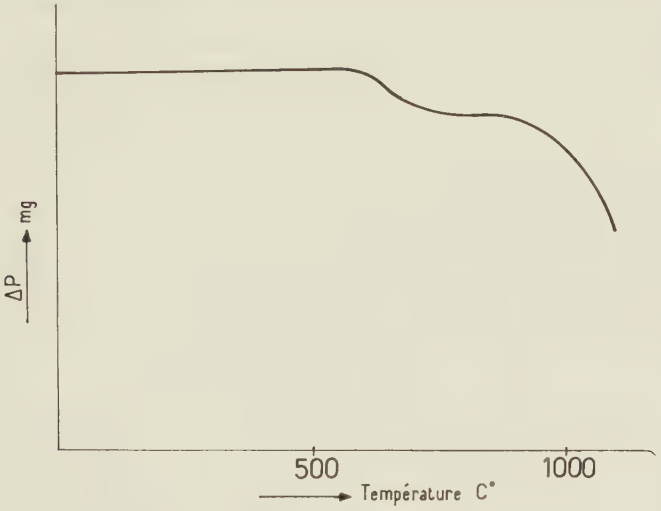

Fig. 7. — Réduction de Ga_2O_3 par C.

tion de Ga_2O. Le gallium n'est pas mis en liberté avant 910°. La réduction reste lente jusque vers 1100°. La réaction est très vive à partir de 1200°, le mélange est projeté, presque en totalité, sur les parois du tube. A 1150°, sous courant d'argon, le métal est libéré en majeure partie, jusqu'à 70 %. Le gallium obtenu est exempt d'oxyde. Comme il ne mouille pas le carbone, il peut en être séparé facilement, par différence de densité, en utilisant le bromoforme par exemple. On peut supprimer l'incommodité de la faible latitude de température en opérant sous oxyde de carbone au lieu d'argon, avec un creuset de graphite.

La réduction de la galline par le carbone est donc beaucoup plus énergique que par le bore, qui est progressive. La première permet d'obtenir un métal très pur, avec un rendement supérieur à 80 %; la seconde, suivant la température et la composition du mélange, conduit au métal mélangé à du bore et à un de ses oxydes ou au métal additionné de borure, bore et oxyde de bore. Ce dernier pourrait être éliminé, par chauffage sous vide, au-dessus de 1200°, mais une thermolyse de GaB_{12} se produit alors.

En conclusion, la meilleure méthode de préparation du borure de gallium GaB_{12} est la synthèse directe, entre 1300 et 1350°, sous argon à 1 atm. Le rendement de la réaction dépend du soin apporté à la réalisation de l'homogénéité du mélange initial. Le borure peut être aussi préparé par réduction de la galline par le bore, mais il est souillé de bore et d'oxyde de bore, au lieu de bore seulement, par la synthèse directe

Si, accessoirement, on recherche une méthode de production du gallium métallique par réduction de son oxyde, les résultats des paragraphes précédents montrent que le carbure de bore est à préférer au bore, en dépit d'une perte de gallium par sublimation du sous-oxyde Ga_2O. Dans ce but, il vaut mieux utiliser le carbone comme réducteur, le gallium obtenu est plus pur, et cette méthode est plus économique.

Réduction de la galline sous hydrogène.

Les résultats sont les mêmes qualitativement qu'en atmosphère d'argon en ce qui concerne la réduction par le bore. Le rendement en GaB_{12} n'est pas modifié. La réduction commence cependant à plus basse température. Elle est complète à 800°, en 2 h. Les résultats de G. V. Samsonov sont confirmés dans ce cas.

Réduction de la galline sous oxyde de carbone.

Un mélange $Ga_2O_3 + B$ et $Ga_2O_3 + B_4C$, pris en proportions très variables, suivant l'expérience, porté à une température pouvant atteindre 1800°, n'a pas formé la phase GaB_{12} pas plus que de sous-oxyde de bore ou de gallium. La totalité de la galline est réduite en gallium métal mélangé au bore résiduel ou à B_4C, suivant les cas.

Réduction de l'oxyde de bore B_2O_3.

A 1200°, la température est limitée par la sublimation commençante de B_2O_3, nous avons employé le gallium comme réducteur, ou le carbone dans le mélange $Ga_2O_3 + B_2O_3$. La perte de poids est considérable, en raison de la formation des sous-oxydes volatils de bore ou de gallium; pour une pastille de 0,744 g et de composition $6B_2O_3 + 18C + Ga$, elle est de 75 %. Cette perte s'élève à 84,3 % pour une pastille de 0,451 g faite du mélange $3B_2O_3 + 9C + Ga$.

Réduction de l'oxyde Ga_2O.

On part du mélange $Ga_2O_3 + 4\,Ga$. L'oxyde Ga_2O mêlé d'un peu de gallium, est recueilli après chauffage sous vide à 750°. Ce mélange, condensé sur un doigt refroidi par circulation d'eau, est repris, comprimé à la presse pour éliminer le gallium, puis ajouté au bore.

La température de l'essai est limitée à 700°, car l'oxyde se sublime; néanmoins, Ga_2O est réduit avec mise en liberté de gallium.

III. — ACTION DU BORE SUR L'INDIUM, LE THALLIUM ET LEURS OXYDES.

Notre étude a manifesté l'importance de la tension de vapeur du gallium métal et celle de la sublimation de son oxyde, expliquant ainsi l'insuccès des recherches antérieures.

La tension de vapeur de l'indium mesurée par Anderson [50] par la méthode de Knudsen, est reliée à la température par la relation $\log p_{mm\,Hg} = 8{,}003 - \frac{12\,180}{T}$, en voici quelques valeurs :

t (°C).....	1149	1466	1756	1863	1982
p (mm Hg).....	1	10	100	200	400

Les mesures de tension de vapeur du thallium ont été faites successivement par Wartenberg [51], en 1908 ($0{,}12.10^{-5}$ à 350°, 74.10^{-5} à 500°), Miller [52] et Fischer [53] en 1935. Ce dernier établit qu'entre 900 et 1700° cette tension varie suivant la loi

$$\log p_{mm\,Hg} = -\frac{45\,320}{4{,}571\,T} - 1{,}75 \log T + 14{,}27,$$

ce qui fait près de 1 mm à 800°.

L'oxyde Tl_2O est volatil dès 300° sous vide.

Pour chacun de ces éléments, la tension de vapeur est très élevée dans nos conditions opératoires.

Indium.

Un mélange de limaille d'indium et de bore chauffé sous argon à 1200° perd tout le métal par sublimation. Ce mélange, chauffé à 800° en ampoule scellée sous vide, ne réagit pas, à 1200° l'ampoule éclate souvent sous l'effet de la tension due à la sublimation de l'indium.

In_2O_3.

La réduction de l'oxyde In_2O_3 par le bore commence dès 800° et conduit au métal avec un rendement en indium de 85 % environ. Après une semaine de chauffe à 800° d'un mélange dont la composition $\frac{B\ (atomes)}{In_2O_3\ (molécules)}$ varie de 1 à 12, suivant l'expérience, aucune réaction entre le bore et le métal naissant n'a été décelée. Il en est de même à 1200°C pendant 8 h. L'indium est dosé comme le gallium par complexométrie.

Thallium.

Le Tl I est dosé par oxydométrie au bromate de potassium. Le dosage de Tl III se fait par complexométrie, par fixation, à pH 10, sur le réactif EDTA disodique, en présence d'ériochrome T comme indicateur. G. V. Samsonov [6] avait, antérieurement, dans des conditions analogues, conclu à la réduction par le bore de Tl_2O_3 en Tl_2O seulement. Un mélange de bore et d'oxyde commercial contenant 64 Tl_2O % de rapport $\frac{B}{Tl_2O}$ variant de 5 à 25 est chauffé entre 800 et 1000°. Le mélange comprimé en pastilles est mis en ampoule de silice scellée sous vide ou à la pression atmosphérique sous argon. La réduction est toujours complète; le thallium α libéré est recueilli dans la nacelle ou sur les parties froides suivant la température.

Réduction de Tl_2O_3.

Un produit titrant 99,5 % mélangé à du bore a toujours conduit au thallium métal, sous argon ou sous vide, en ampoule de silice. L'oxyde Tl_2O ne s'est pas manifesté, même après 30 mn de chauffe.

Quelles que soient les conditions opératoires, le thallium se sublime aussitôt, et va se condenser sur les parties froides du tube laboratoire. Nous n'avons pu mettre en évidence un composé entre les deux éléments, la température est trop basse ou bien le temps de contact entre le bore et le métal est trop court. Le mélange pulvérulent B et Tl_2O_3 est à manipuler avec précautions. La réduction peut se produire à froid, au cours de la préparation du mélange au mortier d'agate, vraisemblablement par compression locale. Cette réduction est violente et très exothermique. Aussi, broyons-nous séparément le bore et l'oxyde et opérons le mélange en évitant de le comprimer. La réduction à froid est particulièrement aisée pour le mélange dont les constituants sont dans le rapport $\frac{B}{Tl} = 7{,}5$.

Le rendement en métal recueilli dépasse 85 %.

Nous avons tenté de faire réagir directement le bore sur le thallium 2. Après deux semaines à 750°, en ampoule de silice, le spectre de diffraction X laisse apparaître quelques raies, toujours les mêmes, coexistant avec celles du thallium. Nous n'avons pu isoler chimiquement cette phase.

L'expérimentation avec bore et gallium, indium ou thallium se heurte à une difficulté due à la forte tension de vapeur des corps simples, à la température nécessaire pour permettre une réaction : 800° au moins.

Avec le gallium cependant, la tension de vapeur du métal et aussi celle de son oxyde Ga_2O_3, restent assez faible pour permettre un temps de contact suffisant, à condition d'opérer sous un gaz inerte à 1 atm. Peut-être en serait-il de même avec indium ou thallium sous pression plus élevée.

IV. — RÉACTIVITÉ DU GALLIUM DANS LE SYSTÈME BORE-ALUMINIUM.

Nous avons étudié l'action du bore sur le gallium, l'indium et le thallium et sur leurs oxydes, mettant en relief la principale cause des insuccès habituels : la forte tension de vapeur de ces métaux. Lorsque cette difficulté est surmontée, cas du gallium, un borure s'est manifesté. La possibilité d'obtenir un borure d'indium ou de thallium à haute température, et surtout sous forte pression, est aléatoire cependant.

En effet, nous remarquerons que l'aluminium se combine aisément au bore à 800° pour former le borure AlB_2, la thermolyse de ce borure conduit à AlB_{12}, qui est polymorphe, de préparation et d'identification plus difficiles. Le gallium donne, dans des conditions de température et de pression étroitement limitées, un dodécaborure. Cette décroissance de la réactivité n'est pas unique en Chimie minérale et ne peut être attribuée seulement à l'élévation de la tension de vapeur du métal. Ainsi, le thallium se sublime vers 800°, mais gallium et indium restent à cette température au contact du bore sans réaction appréciable.

La nature et le rayon de l'atome métallique sont sans doute à mettre en cause.

L'aluminium et le gallium ont des propriétés chimiques très voisines. Les composés qui se correspondent sont souvent isomorphes, les oxydes notamment, avec leurs variétés allotropiques. Cette analogie chimique explique la présence du gallium dans les gisements d'aluminium, bauxites en particulier, qui en contiennent de 0,0005 à 0,05 % et en sont la principale source de production; on sait que cette production utilise surtout les lessives d'aluminates du procédé Bayer. Mais les rayons atomiques diffèrent relativement pour les deux éléments 0,57 et 0,62 Å respectivement pour l'aluminium et le gallium, cela entraîne un caractère moins électropositif pour ce dernier, marqué, entre autre, par une différence de stabilité des complexes. Cette variation de rayon atomique joue un rôle important lorsque le métal doit entrer en combinaison

avec un corps simple dont le réseau cristallin détermine celui du produit formé. C'est le cas pour les borures, ceux à forte teneur en bore surtout. A la différence des atomes de carbone dans les carbures ou des atomes d'azote dans les nitrures, les atomes de bore ne sont pas isolés.

La nature des liaisons et la position des atomes dans les borures de type MeB_4, MeB_6 ou MeB_{12} ont fait l'objet de nombreuses recherches, notamment par Stackelberg [64], Bertaut et Blum [3], Kiessling [5], Samsonov [4], La Placa et coll. [55]. Il est montré que les atomes de bore se groupent en octaèdres, cubes et octaèdres ou icosaèdres entre lesquels le métal vient s'insérer. Ces assemblages covalents sont peu déformables et il semble que le rayon de l'élément métallique ait une grande importance. Inversement, le réseau du métal subit, dans le cas des lanthanides, une contraction de 8 % (S. La Placa [65]). Le très faible coefficient de dilatation des dodécaborures d'erbium et d'holmium, $3{,}0 \cdot 10^{-6}$/°C (Binder, B. Post et La Placa [66]) met en évidence cette rigidité qui peut rendre compte de l'insuccès de la préparation des dodécaborures des neuf premiers éléments des lanthanides. En raison de la contraction lanthanidénique, les éléments les plus lourds possèdent le rayon ionique le plus faible. Seuls le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le thulium, le lutécium et l'yttrium forment des dodécaborures (Post et coll. [65] et [67]).

En raison de l'importance du rayon atomique du métal entrant en combinaison avec le bore, et tout particulièrement dans les dodécaborures, il peut être intéressant de comparer la réactivité chimique de deux éléments voisins, l'aluminium et le gallium, avec le bore.

Choix du domaine de température. — Duhart [56], de notre laboratoire, a montré que le borure AlB_2 est obtenu par synthèse directe à 800°, avec le meilleur rendement. Dès 900°, celui-ci tombe rapidement. Nous avons donc choisi 800° pour faire agir le gallium sur AlB_2.

Duhart a montré aussi que la pyrolyse de AlB_2 à 1200° conduit à plusieurs dodécaborures d'aluminium. A cette température, nous savons que GaB_{12} commence à se former. Une seconde série d'expériences mettant en jeu bore, aluminium et gallium est donc faite à 1200°.

Choix des réactions. — Les réactions étudiées jusqu'à présent sont de deux types : synthèse directe ou réduction de l'oxyde métallique, par le bore ou par B_4C. Dans le cas de l'aluminium, l'action du bore comme élément réducteur ne peut être employée. Les enthalpies d'oxydation sont les suivantes :

$$2B + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow B_2O_3, \qquad \Delta H = -303 \text{ kcal/mol},$$

$$2Al + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow Al_2O_3, \qquad \Delta H = -385 \quad » \quad .$$

$$2Ga + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow Ga_2O_3, \qquad \Delta H = -255 \quad » \quad .$$

Le bore ne peut donc réduire l'alumine, mais au contraire c'est l'aluminium qui réduit l'anhydride borique. Il faut considérer, cependant, que la réduction de ces oxydes peut s'arrêter au monoxyde. Après 1 h de chauffage à 1200° sous argon, une pastille (57,4 mg) de mélange $3Al + B_2O_3$ subit une perte de poids de 42,1 %. Cette perte n'est que de 5 % à 800°. Cela résulte de la formation des sous-oxydes volatils d'aluminium et de bore. Au contraire, l'action du bore sur l'alumine donne un borate non volatil. A 800°, la perte de poids n'est que de 1 %; elle monte à 4,5 % seulement à 1200°. Cette même réaction à 1400°, sous vide, se produit avec réduction partielle et une perte de poids de 31,2 %.

Le mélange Ga_2O_3-Al_2O_3-B, chauffé sous argon à 1200°, ne conduit ni au borure, ni au métal, comme se serait le cas avec Ga_2O_3 seul, mais à un borate mixte faiblement cristallisé.

Analyse. — Les métaux qui n'ont pas réagi sont éliminés par l'acide chlorhydrique 5 N à 20°. L'insoluble est lavé, séché et attaqué par l'eau régale à froid ou par l'acide chlorhydrique 5 N à l'ébullition à reflux. Le gallium et l'aluminium combinés au bore, passent dans la solution utilisée pour leur dosage. Le gallium est séparé de l'aluminium par extraction à l'éther en milieu chlorhydrique 5,6 N (P. de la Bretèque [21]). Le gallium passe dans la phase organique, l'aluminium reste dans la phase aqueuse. Le rendement de l'extraction du gallium avoisine 99,5 %. Le gallium et l'aluminium sont dosés séparément par la méthode décrite antérieurement. Comme le gallium, l'aluminium peut être dosé en présence d'acide borique.

Résultats. — A 800°, la phase AlB_2 est dominante et presque toujours présente, sauf dans les domaines riches en bore ou riches en gallium.

L'étude du système AlB_2 — Ga montre que, pour les faibles quantités de gallium, on trouve dans la solution d'attaque du borure, 4 % de gallium lié au bore. On pourrait donc avoir, dans un domaine étroit, le remplacement des atomes d'aluminium par ceux de gallium, d'où la formule du borure mixte $(Al_{0,96}Ga_{0,04})B_2$. Il n'a pas été possible de mesurer une variation de paramètre du réseau hexagonal de AlB_2, corrélative au remplacement très partiel de l'aluminium par le gallium.

La phase AlB_2 ne se manifeste pas dans les domaines riches en gallium; cela peut s'expliquer par l'absence de composé défini entre le gallium et l'aluminium qui forment une solution solide presque continue (Jenkel [58] et Pushin-Micic [59]), les atomes d'aluminium peuvent donc diffuser dans le réseau du gallium, contrairement à ceux de bore. Rappelons qu'à 800°, bore et gallium ne se combinent pas. L'aluminium et le bore étant suffisamment dispersés dans le gallium, ils ne peuvent se trouver au contact l'un de l'autre pour réagir.

Dans les domaines très riches en bore, on ne trouve pas de métal libre. L'aluminium et le gallium sont liés au bore; le spectre de diffraction X du produit s'enrichit en raies très floues sur un fort fond continu.

A 1200° : Chacun des éléments peut réagir sur les deux autres.

En adoptant le même mode opératoire que pour le gallium, on a étudié le système bore-aluminium, sous argon à 1 atm. A cette température, la phase AlB_2 ne s'est jamais manifestée. Le spectre du produit obtenu comprend toujours un grand nombre de raies peu visibles. La complexité du spectrogramme croît avec le rapport $\frac{B}{Al}$, elle atteint son maximum pour $\frac{B}{Al} = 10$, puis décroît. Pour $\frac{B}{Al} = 12$, quelques raies seulement du spectre précédent se conservent. Le tableau XII rassemble ces deux spectres ainsi que celui de la phase X_3 obtenue par Duhart [57] par thermolyse de AlB_2 sous vide à 1200°.

Dans une seconde série d'expériences, l'addition de quantités croissantes de gallium aux composés B-Al ou d'aluminium à GaB_{12}, entraîne la disparition des raies de diffraction X des borures; le produit obtenu dans les deux cas est amorphe.

Dans la solution d'attaque par l'eau régale, le rapport $\frac{B}{Al + Ga}$ varie de 10 à 13.

Le produit de la combinaison du gallium ou de l'aluminium avec le bore, à 1200°, diffracte peu les rayons X. Ce produit devient presque complètement amorphe quand l'aluminium et le gallium sont présents simultanément dans le borure. La comparaison avec les spectres de diffraction X des différentes variétés de bore, inégalement bien cristallisées, montre le rôle déterminant de cet élément dans la structure des composés obtenus. Les variétés allotropiques du bore ont en commun un même groupement en icosaèdres de 20 atomes de bore; seule la répartition spatiale des icosaèdres varie. Comme l'ont montré Hoard et coll. ([68], [69]), pour le bore quadratique, L. V. Mac Carty [70] et Decker [71] pour le bore α rhomboédrique, R. E. Hughes [72] plus récemment pour le bore β rhomboédrique.

Dans certains composés riches en bore, cette structure peut se conserver. Le carbure B_4C est constitué d'icosaèdres reliés entre eux par des chaînes de 3 atomes de carbone (H. K. Clark [73]). G. Will [74] montre que dans AlB_{10} orthorhombique, il y a 52 atomes de bore par maille groupés en 4 icosaèdres et 4 atomes inter-icosaèdres. Les atomes d'aluminium sont répartis statistiquement et peuvent remplacer le bore. Le résultat de l'étude structurale des dodécaborures d'aluminium par cet auteur, n'est pas encore publié.

TABLEAU XII.

Al + 10 B.		Al + 12 B.		Phase X_3.	
d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d (Å)	$\frac{I}{I_0}$.
7,23	f	7,23	tf	6,25	f à m
5,01	f	5,70	tf	4,41	f
4,33	mF	4,33	mf	4,32	f à m
4,14	F	3,94	f	4,12	f
3,80	m	3,80	f	3,92	f
3,48	mf	3,48	mf	3,82	f
3,34	mf	3,34	mF	3,34	m à f
3,20	m	3,18	tf	–	–
3,15	tf	3,15	mf	3,16	tf
3,05	m	3,05	tf	–	–
2,93	f	–	–	2,94	tf
2,86	tf	–	–	2,85	m
2,80	f	2,80	tf	–	–
2,68	m	2,68	f	2,68	f
2,655	f	–	–	–	–
2,615	tf	2,61	mF	2,58	f
2,54	m	2,54	mF	2,54	f
2,49	m	2,49	tf	–	–
2,455	tf		–	2,47	f
2,415	mF	2,415	f	–	–
2,39	mf	–	–	2,38	tf
2,355	f	–	–	–	-
2,315	tf	–	–	–	–
2,235	m	–	–	2,235	f
2,155	m	2,13	tf	2,155	f
2,080	mf	–	–	–	–
2,040	f	2,05	m	1,97	tf
		1,91	tf	1,89	tf
		1,825	f	1,825	m
		1,734	f	1,74	f
		1,63	f	1,675	f
		1,596	mf	1,66	f
		1,404	mf	1,628	f
		1,366	mf	1,545	m
				1,485	m
				1,440	f
				1,435	m
				1,395	m
				1,320	f
				1,310	f
				1,295	f

La distribution statistique des atomes d'aluminium entre les icosaèdres et le remplacement partiel des atomes de bore de liaison par l'aluminium, explique la complexité et la variété des spectres observés ainsi que la formation possible d'un borure amorphe.

RÉSUMÉ ET CONCLUSION.

Ce travail, qui comprend quatre parties, est une contribution à l'étude du gallium et à celles de quelques réactions du bore sur les métaux aluminium, gallium, indium, thallium, ainsi que sur leurs oxydes. Ces éléments ont été longtemps considérés comme ne donnant pas de borure.

A l'occasion de cette étude, quelques propriétés physiques du gallium et de la galline ont été précisées. Les principaux moyens de reconnaissance des produits formés sont, la diffraction des rayons X par la méthode des poudres Seeman-Bohlin et l'analyse chimique. On a montré la possibilité de doser le cation Ga^{3+} en présence d'acide borique et l'acide borique en masquant le gallium au moyen de l'EDTA comme agent complexant.

1° Les essais de synthèse directe d'un borure de gallium sous vide ont permis de constater la forte tension de vapeur du gallium et les conditions dans lesquelles il se sublime. La vaporisation rapide du métal, dès 1000° sous vide, explique la cause principale de l'échec des tentatives antérieures de synthèse directe du borure et précise la température la plus favorable de distillation du métal en vue de sa purification; il faut opérer entre 1100 et 1200°.

Sous argon ou sous hydrogène, à 1 atm, l'action du bore sur le gallium dépend de quatre facteurs : homogénéité du mélange bore-gallium, rapport $\frac{B}{Ga}$, température et durée du chauffage. La réaction n'est observée que pour un rapport atomique $\frac{B}{Ga}$ supérieur à 6. Jusqu'à 1000°, les deux corps ne s'unissent pas. A 1000°, le spectre X du bore s'enrichit et une proportion variable et toujours faible de gallium (3 à 6,5 % en poids) est liée au bore. Entre 1000 et 1200°, il n'y a pas de réaction.

A partir de 1200° et surtout à 1300°, une même combinaison entre les deux éléments est obtenue. L'analyse chimique lui attribue la formule GaB_{12}. Le spectre de diffraction X du borure GaB_{12} correspond à une maille quadratique de paramètres $a = 12{,}93$ Å et $c = 4{,}84$ Å. La densité calculée est en bon accord avec la densité mesurée $d^{t}_{t_0} = 4{,}23$ pour 10 molécules par maille.

La structure, comme pour les dodécaborures d'aluminium, est imposée par le réseau tridimensionnel des icosacèdres de bore entre lesquels s'insèrent les atomes métalliques. La différence du rayon atomique entre l'aluminium et le gallium peut expliquer celle du rapport $\frac{c}{a}$. L'étude

de la réaction de synthèse du borure GaB_{12} montre que cette réaction n'est jamais complète; un équilibre chimique la limite. Le carbone semble être un inhibiteur de la réaction, même en petite quantité.

2° Quelques propriétés du borure de gallium ont été étudiées, notamment attaque chlorhydrique, nitrique ou sulfurique, action de divers métaux à l'état solide et de l'oxygène. La thermolyse sous vide de GaB_{12} peut être suivie à 1200°, la vitesse en étant alors faible. Un intermédiaire de la pyrolyse s'est manifesté.

Dans le but de rechercher une autre préparation du borure GaB_{12}, on a étudié la réduction de la galline par le bore et par le carbure B_4C; ce dernier, afin de comparer son activité comme réducteur à celle du bore et de distinguer le rôle respectif des deux éléments constituant B_4C.

La galline se sublime sous vide en totalité et rapidement dès 1200°. La composition des produits recueillis sur les parties froides et l'allure de la courbe qui traduit la variation de la pression et de la température, en fonction du temps, excluent une dissociation de la galline. La sublimation la distingue de l'alumine α.

L'action de B_4C sous vide conduit à la réduction partielle en Ga_2O et au gallium métallique. On recueille ces produits dans la masse de galline sublimée.

La réduction par le bore conduit sous vide aux mêmes phénomènes; sous argon à 1 atm, elle conduit au borure GaB_{12} à partir de 1200° quand le rapport $\frac{B}{Ga_2O_3}$ est supérieur à 15. Au-dessous de 1200°, la réduction a lieu jusqu'au gallium. On obtient le même résultat sous hydrogène à 800°.

La réduction par B_4C sous argon, à la pression atmosphérique, commence vers 1100°; il se forme toujours un peu de Ga_2O, du gallium, et la phase obtenue intermédiairement lors de la pyrolyse de GaB_{12} qui n'a pu être isolée du carbure de bore restant.

La réaction $Ga_2O_3 + 3C$ a été étudiée. Elle montre que, sous argon, la réduction doit être conduite à 1150°, mais la latitude de température est faible. En creuset de graphite sous oxyde de carbone, le domaine de température est moins étroit. Le métal, ainsi obtenu, est très pur, car le gallium ne mouillant pas le graphite, ces deux éléments peuvent être séparés par différence de densité.

La méthode employée qui permet d'obtenir un borure de gallium a été appliquée à la recherche des possibilités de formation de borure d'indium ou de thallium. La tension de vapeur de ces métaux aux températures auxquelles le bore est susceptible de réagir est très élevée. Il n'a pas été possible de maintenir, comme dans le cas du gallium, les corps simples en présence un temps suffisant.

La réduction de l'oxyde conduit toujours au métal dès 800° pour l'indium et sous argon, à 700° en ampoule de silice sous vide pour

le thallium. L'oxyde Tl_2O_3 peut être réduit sans chauffer pour un rapport $\frac{B}{Tl_2O_3}$ de 7,5. La réduction, très exothermique, conduit directement au thallium α. Il en va de même pour la réaction à 700°.

Si, dans le cas du gallium, il a été possible d'obtenir un borure sous 1 atm à 1300°, il n'est pas certain qu'une augmentation de température et surtout de pression favoriserait la formation d'un borure d'indium ou de thallium.

La combinaison du bore et du métal est beaucoup plus difficile pour le gallium que pour l'aluminium. Le métal s'insérant entre les groupements de bore, peu déformables, la difficulté s'accroît vraisemblablement à mesure que le rayon atomique de métal augmente.

3° On étudie le système B-Al-Ga à 800° et à 1200°, sous argon à 1 atm.

A 800°, la phase AlB_2 domine largement. Le gallium remplace très partiellement l'aluminium jusqu'à la composition $Al_{0,96}Ga_{0,04}B_2$.

A 1200° :

a. Système Al-B : Le composé AlB_2 ne se forme pas. Quand le rapport $\frac{B}{Al}$ croît, deux spectres de diffraction se manifestent. L'analyse du produit obtenu montre une composition $\frac{B}{Al}$ variant de 10 à 13.

b. L'addition de gallium au mélange B-Al ou d'aluminium à GaB_{12} conduit à un produit amorphe.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Gay-Lussac et Thénard, *Ann. Chim. Phys.*, t. 6, 1895, p. 296.
[2] Davy, *Phil. Trans.*, t. 98, 1803, p. 333 et t. 99, 1809, p. 32.
[3] Bertaut et Blum, *Acta Cryst.*, t. 7, 1954, p. 81.
[4] G. V. Samsonov et Markovskii, *Ouspekhi Khimii*, t. 25, 1958, p. 190.
[5] Kiessling, *Fortschr. Chem. Forsch.*, t. 3, 1954, p. 41.
[6] G. V. Samsonov, *J. Strukt. Khim.*, t. 1, 1960, p. 458.
[7] A. V. Seybolt, *Trans. Amer. Soc. Metals*, t. 52, 1960, p. 971.
[8] C. Brosset et S. Magnusson, *Nature*, t. 187, 1960, p. 54.
[9] V. Matkovitch, *Acta Cryst.*, t. 13, 1960, p. 679.
[10] H. Giebelhausen, *Z. anorg. allgem. Chem.*, t. 91, 1915, p. 261.
[11] V. M. Goldschmidt, T. Barthe et G. Lunde, *Skr. Akad. Oslo*, n° 7, 1924.
[12] R. Roy, V. G. Hill et E. F. Osborn, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 74, 1952, p. 719.
[13] R. Roy, V. G. Hill et E. F. Osborn, *Ind. Eng. Chem.*, t. 45, 1953, p. 819.
[14] V. G. Hill, R. Roy et E. F. Osborn, *J. Amer. Ceram. Soc.*, t. 35, 1952, p. 135.
[15] H. C. Stumpf, A. S. Russel, J. W. Newsome et C. M. Tucker, *Ind. Ing. Chem.*, t. 42, 1950, p. 1998.
[16] G. R. Mack, J. K. Davis et F. E. Bartell, *J. Phys. Chem.*, t. 45, 1941, p. 846.
[17] A. Frumkin et A. Gorodetskaya, *Z. Phys. Chem.*, t. A 38, 1928, p. 215.
[18] N. S. Poluetkoff, *Mikrochemie*, t. 2, 1928, p. 188.
[19] A. M. Lukin et T. U. Zavarikhina, *J. Anal. Khim.*, t. 1, 1958, p. 66.

[20] T. G. Karanovitch, L. A. Ionova et B. L. Podolskaya, *J. Anal. Khim.*, t. 4, 1958, p. 439.
[21] P. de la Bretèque, *Thèse*, Université de Marseille, 1955.
[22] G. Schwarzenbach et Gandereg, *Helv. Chim. Acta*, t. 37, 1954, p. 937.
[23] P. de la Bretèque, *Gallium*, Institut de Recherches de la Société française pour l'Industrie de l'aluminium, Marseille, juin 1962.
[24] G. W. C. Milner, *Analyst*, t. 80, 1955, p. 77.
[25] J. Doležal, V. Patrovský, Z. Šulcek et J. Švata, *Chem. Listy*, t. 49, 1955, p. 1517.
[26] Z. Šulcek, J. Švasta, V. Patrovský et J. Doležal, *Věstnik O. V. G.*, t. 30, 1955, p. 219.
[27] H. Flaschka et Puschel, *Z. Anal. Chem.*, t. 147, 1955, p. 354.
[28] M. Malák, V. Suk et M. Tenerova, *Chem. Listy*, t. 52, 1958, p. 2405.
[29] A. Jeničková, V. Suk et M. Malát, *Chem. Listy*, t. 50, 1959, p. 760.
[30] V. Suk, M. Malát et A. Jeničková, *Chem. Listy*, t. 49, 1955, p. 1798.
[31] E. Wanningen et A. Ringbom, *Anal. Chim. Acta*, t. 12, 1955, p. 308.
[32] T. V. Tcherkachina et V. M. Vladimirova, *Zavod. Labo.*, t. 11, 1959, p. 1307.
[33] A. Defrain, L. Epelboin et M. Erny, *C. R. Acad. Sc.*, t. 248, 1959, p. 1486.
[34] P. Harteck, *Z. Phys. Chem.*, t. 134, 1928, p. 1.
[35] R. Speiser et H. L. Johnston, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 75, 1953, p. 1467.
[36] L. Bosio, A. Defrain et J. Wyart, *C. R. Acad. Sc.*, t. 254, 1962, p. 1020.
[37] D. Turnbull, *Trans. A. I. M. E.*, t. 188, 1950, p. 1144.
[38] H. Moissan, *Ann. Chim. Phys.*, t. 6, 1895, p. 296.
[39] C. N. Cochran et L. M. Foster, *J. Electrochem. Soc.*, t. 109, 1962, p. 144.
[40] P. Harteck, *Z. Phys. Chem.*, t. 134, 1928, p. 10.
[41] R. Speiser et H. L. Johnston, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 75, 1953, p. 1469.
[42] L. V. Gurvitch, *Russ. J. Phys. Chem.*, t. 34, 1960, p. 806.
[43] Rojdestvenskii, *Sbornik Rabot po anormalno dispersii v parakh metallov*, Izdat Akad. Nauk S. S. S. R., 1951.
[44] F. Glaser, D. Moskowitz et B. Post, *J. Appl. Phys.*, t. 24, 1953, p. 731.
[45] H. V. Wartenberg et Reusch, *Z. anorg. allgem. Chem.*, t. 207, 1932, p. 9.
[46] S. A. Chukarev, G. A. Semenov et I. A. Katkovskii, *J. Neorg. Khim.*, t. 6, 1961, p. 1009.
[47] V. I. Bibikova et I. M. Vassilevskaya, *Sb. Nautchn. Trudov*, t. 1, 1959.
[48] A. Bruckl et G. Ortner, *Z. anorg. allgem. Chem.*, t. 203, 1932, p. 23.
[49] W. Klemm et I. Schnick, *Z. anorg. allgem. Chem.*, t. 226, 1936, p. 354.
[50] Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 141, 1908, p. 3.
[51] Wartenberg, *Z. anorg. allgem. Chem.*, t. 56, 1908, p. 333.
[52] Miller, *Helv. Chim. Acta*, t. 8, 1935, p. 161.
[53] Fischer, *Fortschr. der Techn. Hochschule*, Breslau, 1935, p. 175.
[54] P. Pascal, *Traité de Chimie minérale*, t. 6, Masson, Paris.
[55] I. Binder, S. La Placa et B. Post, *Boron- Synthesis, Structure, properties*, Plenum Press, New York, 1960, p. 86.
[56] A. Chrétien et P. Lavéant, *C. R. Acad. Sc.*, t. 252, 1961, p. 134.
[57] P. Duhart, *Thèse*, Faculté des Sciences, Paris, 1962.
[58] Jenkel, *Z. Metallk.*, t. 26, 1934, p. 249.
[59] Pushin-Micic, *Z. anorg. allgem. Chem.*, t. 234, 1937, p. 253.
[60] P. Hagenmuller et R. Naslain, *C. R. Acad. Sc.*, t. 257, 1963, p. 1294.
[61] P. Kent Smith, *Thesis*, University of Lawrence, Kansas, mai 1964.
[62] J. Helgorsky, *Thèse*, Faculté des Sciences, Paris, 1962.
[63] I. L. Cheka, I. G. Chaus et T. T. Mityureva, *Gallium*, éditions de Littérature technique, Kiev, 1963.

[64] M. V. Stackelberg et F. Neumann, *Z. Phys. Chem.*, t. B 19, 1932, p. 314.
[65] S. La Placa, Communication privée, 1962.
[66] S. La Placa, I. Binder et B. Post, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, t. 18, 1961, p. 113.
[67] B. Post et D. Moskovitz, *J. Metals*, t. 5, 1953, p. 1119.
[68] J. L. Hoard, S. Geller et R. E. Hughes, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 73, 1951, p. 1892.
[69] J. L. Hoard, R. E. Hughes et Sands, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 80, 1958, p. 4507.
[70] L. V. Mc Carty et J. S. Kasper, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 80, 1958, p. 2592.
[71] B. E. Decker et J. S. Kasper, *Acta cryst.*, t. 12, 1959, p. 503.
[72] R. E. Hughes, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 85, 1963, p. 361.
[73] H. H. Clark et J. L. Hoard, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 65, 1943, p. 2115.
[74] G. Will, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 85, 1963, p. 2335.

(Manuscrit reçu le 21 octobre 1964.)

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Séparation des métaux
à l'aide des résines échangeuses d'anions

Vu et approuvé :
Paris, le 23 février 1965.
Le Doyen de la faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Jean ROCHE

PARIS — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS & Cie
QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, 55

167773-65

Dépôt légal, Imprimeur, 1964, nº 1712.

Imprimé en France

PARIS — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS & Cie
QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, 55

167773-65

Dépôt légal, Imprimeur, 1964, n° 1712.

Imprimé en France